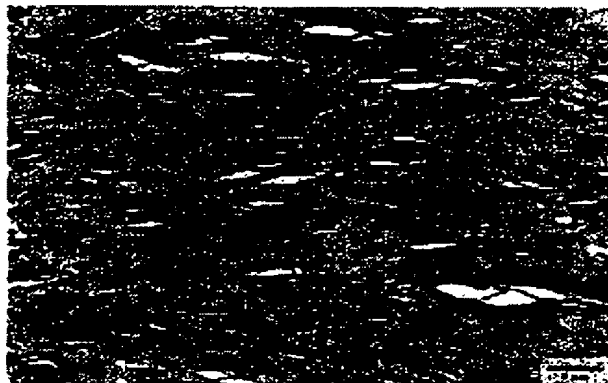


RUBBER COMPOSITION, ITS PRODUCTION PROCESS AND MOLDED RUBBER

Patent number: JP2003201373
Publication date: 2003-07-18
Inventor: SAWADA YUKIHIRO; GOTOU HIDEKATSU
Applicant: JSR CORP
Classification:
- **International:** C08L21/00; C08J5/00; C08K3/00; C08L9/00;
C08L23/00; C08L33/00
- **European:**
Application number: JP20020130882 20020502
Priority number(s): JP20010324823 20011023; JP20020130882 20020502

Abstract of JP2003201373

<P>**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a rubber composition wherein a rubbery polymer compound and a laminar inorganic compound are uniformly dispersed, a process for producing the rubber composition, and a molded rubber obtained from the rubber composition. <P>**SOLUTION:** The rubber composition is obtained by a process comprising the step of preparing a mixture by mixing a polymer dispersion comprising a dispersion of a rubbery polymer compound such as an acrylonitrile rubber with an inorganic compound dispersion comprising a dispersion of a laminar inorganic compound such as a swelling mica, and the step of recovering a rubber composition from the mixture by using a cationic substance and a polyvalent metal salt to solidify the rubbery polymer compound and the laminar inorganic compound together. The obtained rubber composition has a low degree of shrinkage on crosslinking, can give a flat sheet, and exhibits a sufficient reinforcing effect, so that it is suitable for a vibration-damping material or the like. <P>**COPYRIGHT:** (C)2003,JPO



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-201373
(P2003-201373A)

(43)公開日 平成15年7月18日(2003.7.18)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | マークシート(参考) |
|--------------------------|-------|---------------|-----------------|
| C 0 8 L 21/00 | | C 0 8 L 21/00 | 4 F 0 7 1 |
| C 0 8 J 5/00 | C E Q | C 0 8 J 5/00 | C E Q 4 J 0 0 2 |
| | C E R | | C E R |
| C 0 8 K 3/00 | | C 0 8 K 3/00 | |
| C 0 8 L 9/00 | | C 0 8 L 9/00 | |

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 24 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2002-130882(P2002-130882)
(22)出願日 平成14年5月2日(2002.5.2)
(31)優先権主張番号 特願2001-324823(P2001-324823)
(32)優先日 平成13年10月23日(2001.10.23)
(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000004178
ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号
(72)発明者 澤田 幸廣
東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
(72)発明者 後藤 秀且
東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
(74)代理人 100094190
弁理士 小島 清路 (外1名)

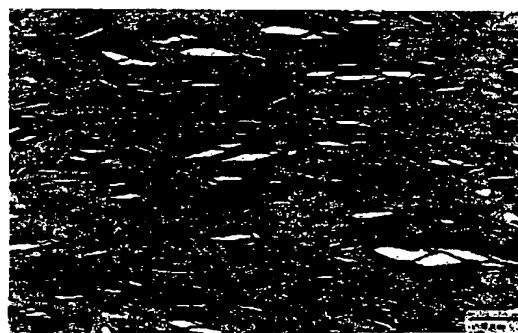
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ゴム組成物及びその製造方法並びにゴム成形品

(57)【要約】

【課題】 ゴム系高分子化合物と層状無機化合物とが均一に分散されたゴム組成物及びこのようなゴム組成物を得る製造方法並びにこのようなゴム組成物から得られるゴム成形品を提供する

【解決手段】 アクリロニトリル系ゴム等のゴム系高分子化合物が分散された高分子分散液と、膨潤性マイカ等の層状無機化合物が分散された無機化合物分散液とを、混合して混合液を得る混合液調製工程を行い、次いで、この混合液からカチオン系物質及び多価金属塩を用いてゴム系高分子化合物と層状無機化合物とを共凝固させてゴム組成物を回収する回収工程を行うことでゴム組成物を得る。得られたゴム組成物は架橋時の収縮が少なく平滑なシートを得ることができ、更に、十分な補強効果が奏され、制振材等に好適である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゴム系高分子と層状無機化合物とを含有する混合液を調製する混合液調製工程と、該混合液から該ゴム系高分子と該層状無機化合物とを含有するゴム組成物を回収する回収工程とを備えることを特徴とするゴム組成物の製造方法。

【請求項2】 上記混合液は、上記ゴム系高分子が分散された高分子分散液と、上記層状無機化合物が分散された無機化合物分散液とを混合して得られる請求項1記載のゴム組成物の製造方法。

【請求項3】 上記高分子分散液及び上記無機化合物分散液はいずれも水系である請求項2記載のゴム組成物の製造方法。

【請求項4】 上記高分子分散液及び上記無機化合物分散液はいずれも非水系であり、且つ上記層状無機化合物は有機基により変性されている請求項2記載のゴム組成物の製造方法。

【請求項5】 上記回収工程は、カチオン系物質及び多価金属塩の一方若しくは両方を含有する各電解質水溶液を上記混合液と接触させて、上記カチオン系物質及び上記多価金属塩により、上記混合液から上記ゴム系高分子と上記層状無機化合物とを共凝固させる共凝固工程を備える請求項1乃至4のうちのいずれか1項に記載のゴム組成物の製造方法。

【請求項6】 上記ゴム系高分子は、アクリロニトリル系ゴム、アクリル系ゴム、エチレン- α -オレフィン系ゴム、ブチルゴム、及び共役ジエン系ゴムからなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項1乃至5のうちのいずれか1項に記載のゴム組成物の製造方法。

【請求項7】 上記層状無機化合物は、膨潤性マイカ、モンモリロナイト、ベントナイト、サポナイト、ヘクトライト、有機変性膨潤性マイカ、有機変性モンモリロナイト、有機変性ベントナイト、有機変性サポナイト及び有機変性ヘクトライトのうちの少なくとも1種である請求項1、2、5又は6に記載のゴム組成物の製造方法。

【請求項8】 上記カチオン系物質は、カチオン系高分子化合物及びカチオン系界面活性剤のうちの少なくとも一方である請求項5乃至7のうちのいずれか1項に記載のゴム組成物の製造方法。

【請求項9】 請求項1乃至8のうちのいずれか1項に記載のゴム組成物の製造方法により得られることを特徴とするゴム組成物。

【請求項10】 請求項9記載のゴム組成物が成形されてなることを特徴とするゴム成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ゴム系高分子と層状無機化合物とが均一に分散されたゴム組成物であって、また、架橋時の収縮が少なく平滑なシートを得ることができ、更に、十分な補強効果が奏されるゴム組成物

及びその製造方法並びにゴム成形品に関する。本発明は、制振体に用いられる拘束板用のゴム、インナーライナー等として用いられるタイヤ用ゴム、耐油性等を必要とするオイルホース、燃料ホース、ガスホース、ブレーキホース等のホース類、これらホースのカバー類、並びにベルト、オイルシール等の工業用部品等に広く利用される。

【0002】

【従来の技術】近年、各種高分子材料中に無機化合物を分散させた材料を得る試みがなされている。このような技術として、有機変性された粘土鉱物をゴム中に強制的に混合する方法が開示されている（特開平10-81785号公報及び特開2000-159937号公等）。

【0003】上記公報には、粘土鉱物を有機変性することにより両者間の相容性を向上させてゴム中に有機変性した粘土鉱物を分散させる技術が開示されている。しかし、その分散性は十分ではない。また、ゴム中に有機変性しない層状無機化合物を分散させることも行われているが、その分散性も十分ではない。

【0004】また、近年の機械装置には、回転運動や往復運動することにより、機械の振動がパネル類に伝達され、場合によっては大きな固体伝達音を発生する。この固体音を低減するためにパネルの振動部分に制振材を用いる。特に、騒音の低減要求の強い自動車では、車内の静粛化の要求がある。制振材として、自動車内の騒音が小さく、更に、コストダウンから製造上の作業性の改良が望まれている。

【0005】この制振材には、拘束タイプと非拘束タイプがあり、より制振性能の良い拘束タイプは、基盤（多くは金属）-制振材料（弾性層）-拘束板（剛性の高い材料）からなり、拘束板の性能により制振性能が異なる。拘束板は、制振材料と共に熱による架橋工程を経たのち、高い剛性を得る必要があるが、その際に制振材料との密着性や架橋時に基盤の変形部に対応し変形する必要がある。しかし、従来の拘束板は、密着性や熱変形性が充分ではないという問題を有する。特に、ゴム中に制振フィラーを含有させると未加硫ゴムシートの収縮が大きく、ゴムシートの平滑加工性が劣り、拘束板と制振材料との間で隙間ができるという問題がある。しかし、この問題はシランカップリング剤等を添加することでは十分に解決されていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題を解決できるものであり、ゴム系高分子と層状無機化合物とを均一に分散させることができる製造方法であって、また、架橋時の収縮が少なく平滑なシートを得ることができ、更に、引張強さの向上等、十分な補強効果が奏されるゴム組成物及びその製造方法並びにゴム成形品を提供することを目的とする。

【0007】

【発明を解決するための手段】本発明は、下記のゴム組成物及びその製造方法並びにゴム成形品を提供する。

(1) ゴム系高分子と層状無機化合物とを含有する混合液を調製する混合液調製工程と、該混合液から該ゴム系高分子と該層状無機化合物とを含有するゴム組成物を回収する回収工程とを備えることを特徴とするゴム組成物の製造方法。

(2) 上記混合液は、上記ゴム系高分子が分散された高分子分散液と、上記層状無機化合物が分散された無機化合物分散液とを混合して得られる上記(1)に記載のゴム組成物の製造方法。

(3) 上記高分子分散液及び上記無機化合物分散液はいずれも水系である上記(2)に記載のゴム組成物の製造方法。

(4) 上記高分子分散液及び上記無機化合物分散液はいずれも非水系であり、且つ上記層状無機化合物は有機基により変性されている上記(2)に記載のゴム組成物の製造方法。

(5) 上記回収工程は、カチオン系物質及び多価金属塩の一方若しくは両方を含有する各電解質水溶液を上記混合液と接触させて、上記カチオン系物質及び上記多価金属塩により、上記混合液から上記ゴム系高分子と上記層状無機化合物とを共凝固させる共凝固工程を備える上記(1)乃至(4)のうちのいずれかに記載のゴム組成物の製造方法。

(6) 上記ゴム系高分子は、アクリロニトリル系ゴム、アクリル系ゴム、エチレン- α -オレフィン系ゴム、ブチルゴム、及び共役ジエン系ゴムからなる群から選ばれる少なくとも一種である上記(1)乃至(5)のうちのいずれかに記載のゴム組成物の製造方法。

(7) 上記層状無機化合物は、膨潤性マイカ、モンモリロナイト、ベントナイト、サボナイト、ヘクトライト、有機変性膨潤性マイカ、有機変性モンモリロナイト、有機変性ベントナイト、有機変性サボナイト及び有機変性ヘクトライトのうちの少なくとも1種である上記

(1)、(2)、(5)又は(6)に記載のゴム組成物の製造方法。

(8) 上記カチオン系物質は、カチオン系高分子化合物及びカチオン系界面活性剤のうちの少なくとも一方である上記(5)乃至(7)のうちのいずれかに記載のゴム組成物の製造方法。

(9) 上記(1)乃至(8)のうちのいずれかに記載のゴム組成物の製造方法により得られることを特徴とするゴム組成物。

(10) 上記(9)のゴム組成物が成形されてなることを特徴とするゴム成形品。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

[1] ゴム系高分子

この「ゴム系高分子」は、架橋によりゴム弾性を発揮で

きる化合物及び架橋を要することなくゴム弾性を発揮することができる高分子化合物を表す。このゴム系高分子としては、アクリロニトリル系ゴム、アクリル系ゴム、エチレン- α -オレフィン系ゴム、ブチルゴム及び共役ジエン系ゴムや、その他のゴムを挙げることができる。これらのうち1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0009】(1) アクリロニトリル系ゴム

この「アクリロニトリル系ゴム」としては、不飽和ニトリル単量体と共役ジエン単量体との共重合ゴム、不飽和ニトリル単量体と共役ジエン単量体とニトリル基以外の極性基を有する共重合性単量体との共重合ゴム、更にはこれらの部分架橋共重合ゴム等を挙げることができる。

【0010】上記不飽和ニトリル単量体としては、ニトリル基を有する不飽和単量体であれば特に限定されないが、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -エチルアクリロニトリル、 α -イソプロピルアクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -フルオロアクリロニトリル、エタクリロニトリル等を挙げることができる。これらのうちアクリロニトリルが好ましい。これらのうち1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0011】共役ジエン単量体としては、共役ジエンである単量体であれば特に限定されないが、例えば、ブタジエン、イソプレン、1,3-ヘキサジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、2-トリメトキシシリル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2,4-ジメチル-1,3-ブタジエン等を挙げることができる。これらのうちブタジエン、イソプレンが好ましい。これらのうち1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0012】ニトリル基以外の極性基を有する共重合性単量体としては、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、カルボキシル基及びアルコキシシリル基等のうちの少なくとも1種を有する単量体を挙げることができる。ヒドロキシル基を有する単量体としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール(アルキレングリコール単位数は、例えば、2~23)のモノ(メタ)アクリレート類、N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド等のヒドロキシル基含有不飽和アミド類、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシ

スチレン、*o*-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、*m*-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、*p*-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、*p*-ビニルベンジルアルコール等のヒドロキシル基含有ビニル芳香族化合物類、(メタ)アリルアルコール等を挙げることができる。これらのうちヒドロキシル基含有(メタ)アクリレート類、ヒドロキシル基含有ビニル芳香族化合物類が好ましい。これらのうち1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0013】エポキシ基を有する単量体としては、(メタ)アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-オキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。これらのうち1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0014】アミノ基を有する単量体としては、一級アミノ基、二級アミノ基及び三級アミノ基のうちの少なくとも1種を有する単量体が挙げられる。これらのうち三級アミノ基を有する単量体が好ましく、ジメチルアミノメチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノメチル(メタ)アクリレート、2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-(ジ-*n*-プロピルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、2-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、2-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、2-(ジ-*n*-プロピルアミノ)プロピル(メタ)アクリレート、3-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、3-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、3-(ジ-*n*-プロピルアミノ)プロピル(メタ)アクリレート等のジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート類、*N*-ジメチルアミノメチル(メタ)アクリルアミド、*N*-ジエチルアミノメチル(メタ)アクリルアミド、*N*-(2-ジメチルアミノエチル)(メタ)アクリルアミド、*N*-(2-ジエチルアミノエチル)(メタ)アクリルアミド、*N*-(2-ジメチルアミノプロピル)(メタ)アクリルアミド、*N*-(2-ジエチルアミノプロピル)(メタ)アクリルアミド、*N*-(3-ジメチルアミノプロピル)(メタ)アクリルアミド等の*N*-ジアルキルアミノアルキル基含有不飽和アミド類の他、*N*,*N*-ジメチル-*p*-アミノスチレン、*N*,*N*-ジエチル-*p*-アミノスチレン、ジメチル(*p*-ビニルベンジル)アミン、ジエチル(*p*-ビニルベンジル)アミン、ジメチル(*p*-ビニルフェネチル)アミン、ジエチル(*p*-ビニルフェネチル)アミン、ジメチル[2-(*p*-ビニルベンジルオキシ)エチル]アミン、ジエチル(*p*-ビニルベンジルオキシ)エチル]アミン、ジエチル[2-(*p*-ビニルベンジルオキシ)エチル]アミン、ジメチル(*p*-ビニルフェネチルオキシ)エチル]アミン、ジメチル

[2-(*p*-ビニルフェネチルオキシ)エチル]アミン、ジエチル(*p*-ビニルフェネチルオキシ)アミン、ジエチル[2-(*p*-ビニルフェネチルオキシ)エチル]アミン、2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等の三級アミノ基含有ビニル芳香族化合物等を挙げることができる。これらのうちジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート類、三級アミノ基含有ビニル芳香族化合物類が好ましい。これらのうち1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0015】カルボキシル基を有する単量体としては、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、テトラコン酸、けい皮酸等の不飽和カルボン酸類、フタル酸、こはく酸、アジピン酸等の非重合性多価カルボン酸と、(メタ)アリルアルコール、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基含有不飽和化合物とのモノエステル等の遊離カルボキシル基含有エステル類、及びその塩等を挙げることができる。これらのうち不飽和カルボン酸類が好ましい。これらのうち1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0016】アルコキシシリル基を有する単量体としては、(メタ)アクリロキシメチルトリメトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルメチルジメトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルジメチルメトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルトリエトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルメチルジエトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルジメチルエトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルトリプロポキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルメチルジプロポキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルジメチルプロポキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリプロポキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジプロポキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルジメチルプロポキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルジメチルフェノキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジベジロキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルジメチルベジロキシシラン等を挙げることができる。これらのうち1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0017】更に、部分架橋共重合ゴムは、上記の各種単量体に多官能性不飽和単量体を共重合させることにより得ることができる。この多官能性不飽和単量体は、1

分子中に2つ以上の重合可能な不飽和結合を有する共重合性単量体である。この単量体としては、多価アリル化合物、多価(メタ)アクリレート化合物、ジビニル化合物、ビスマレイミド化合物、ジオキシム化合物などが挙げられる。具体的には、例えば、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、2, 2'-ビス(4-メタクリロイルジエトキシフェニル)プロパン、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、ビスマレイミド、N, N'-メチレンビスアクリルアミド、p-キノンジオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、トリアジンチオール等を挙げることができる。これらのうち1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0018】このアクリロニトリル系ゴム中に含有される各種単量体単位の含有量は、要求される特性に応じて適宜選択されればよく特に限定されない。しかし、不飽和ニトリル単量体単位は30質量%以上であることが好ましく、40～70質量%であることがより好ましい。不飽和ニトリル単量体単位の含有量が30質量%未満であると、得られるゴム組成物のミル収縮及び制振性能が十分に得られ難くなる傾向にあり、得られるゴム組成物を架橋した後の硬度が過度に低くなる場合がある。また、共役ジエン単量体単位は70質量%以下であることが好ましく、30～60質量%であることがより好ましい。更に、ニトリル基を除く極性基を有する共重合性単量体単位を含有する場合に、この単量体単位は10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

【0019】アクリロニトリル系ゴム中に含有される単量体単位が不飽和ニトリル単量体単位と共役ジエン単量体単位である場合、①不飽和ニトリル単量体単位は30質量%以上、共役ジエン単量体単位は70質量%以下とすることが好ましく、②単量体単位は40～70質量%、共役ジエン単量体単位は30～60質量%とすることがより好ましい。また、アクリロニトリル系ゴム中に含有される単量体単位が不飽和ニトリル単量体単位と共役ジエン単量体単位とニトリル基を除く極性基を有する共重合性単量体単位とである場合、①不飽和ニトリル単量体単位は30質量%以上、共役ジエン単量体単位は70質量%未満、ニトリル基を除く極性基を有する共重合性単量体単位は10質量%以下とすることが好ましく、②不飽和ニトリル単量体単位は40質量%以上且つ70質量%未満、共役ジエン単量体単位は30質量%以上且

つ60質量%未満、ニトリル基を除く極性基を有する共重合性単量体単位は5質量%以下とすることがより好ましい。但し、上記の各含有量はすべてアクリロニトリル系ゴム全体を100質量%とした場合のものである。また、アクリロニトリル系ゴムの分子量には特に制限はないが、ムーニー粘度[ML₁₊₄(100℃)]は20～200であることが好ましい。

【0020】(2) アクリル系ゴム

この「アクリル系ゴム」は、少なくともアクリル酸アルキルエステルを用いて重合又は共重合されたゴムである。共重合ゴムである場合は、アクリル酸アルキルエステル以外に、アルキルビニルエーテル、極性基を有する共重合性単量体及びその他の単量体を用いることができるが、通常、アルキルビニルエーテルが用いられる。これらのうち1種を用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。更にはこれらの部分架橋共重合ゴムであってもよい。

【0021】上記アクリル酸アルキルエステルとしては、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル等を挙げることができる。また、アルキルビニルエーテルとしては、クロロメチルビニルエーテル及びクロロエチルビニルエーテル等を挙げることができる。更に、極性基を有する共重合性単量体(以下、「極性基含有単量体」という)としては、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、カルボキシル基、アルコキシシリル基及びニトリル基等のうちの少なくとも1種を有する単量体を挙げることができる。これらのうちヒドロキシル基を有する単量体、エポキシ基を有する単量体、アミノ基を有する単量体、カルボキシル基を有する単量体及びアルコキシシリル基を有する単量体の各々は前記(1)アクリロニトリル系ゴムの欄において記載した各単量体を適用できる。また、ニトリル基を有する単量体としては、同欄において記載した不飽和ニトリル単量体を適用できる。

【0022】更に、その他の単量体として、アクリル系ゴムの耐寒性を向上させることができるアクリル酸メトキシメチル、アクリル酸エトキシメチル、アクリル酸メトキシエチル及びアクリル酸エトキシエチル等のアクリル酸アルコキシアルキルや、エチレン等を用いることもできる。また、各単量体と共重合することで部分架橋共重合ゴムを得ることができる多官能性不飽和結合含有単量体を挙げることができる。この多官能性不飽和結合含有単量体は、前記(1)アクリロニトリル系ゴムの欄において記載した多官能性不飽和結合含有単量体を適用できる。

【0023】(3) エチレン-α-オレフィン系ゴム

この「エチレン-α-オレフィン系ゴム」としては、①エチレンとエチレンを除くα-オレフィンとの共重合ゴム、②エチレンとエチレンを除くα-オレフィンと極性基含有単量体との共重合ゴム、③エチレンとエチレンを

除く α -オレフィンと非共役ジエンとの共重合ゴム、④エチレンとエチレンを除く α -オレフィンと非共役ジエンと極性基含有単量体との共重合ゴム、⑤更にはこれらの部分架橋共重合ゴム等を挙げることができる。

【0024】上記 α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン等の炭素数3～12の α -オレフィンを挙げることができる。これらの単量体のうちプロピレン、1-ブテンが好ましい。これらのうち1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0025】上記非共役ジエンとしては、1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、3,6-ジメチル-1,7-オクタジエン、4,5-ジメチル-1,7-オクタジエン、5-メチル-1,8-ノナジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、2,5-ノルボルナジエン等を挙げることができる。これらのうちジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネンが好ましい。これらのうち1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。上記極性基含有単量体としては、前記(2)アクリル系ゴムの欄において記載した極性基含有単量体を適用できる。また、部分架橋共重合ゴムは、これらの単量体に多官能性不飽和結合含有単量体を共重合して得られるが、この多官能性不飽和結合含有単量体は、前記(1)アクリロニトリル系ゴムの欄において記載した多官能性不飽和結合含有単量体を適用できる。

【0026】即ち、具体的なエチレン- α -オレフィン系ゴムとしては、例えば、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネンゴム、エチレン-プロピレン-ジシクロペンタジエンゴム、エチレン-プロピレン-ヘキサジエンゴム、エチレン-1-ブテン-ジシクロペンタジエンゴム、及びエチレン-1-ブテン-エチリデンノルボルネン等を挙げることができる。

【0027】(4) ブチルゴム

この「ブチルゴム」としては、イソブチレンとイソブレンとの共重合ゴム、イソブチレンとイソブレンと極性基含有単量体との共重合ゴム、更にはこれらの部分架橋共重合ゴム等を挙げることができる。上記極性基含有単量体としては、前記(2)アクリル系ゴムの欄において記載した極性基含有単量体を適用できる。また、部分架橋共重合ゴムは、これらの単量体に多官能性不飽和結合含有単量体を共重合して得られるが、この多官能性不飽和結合含有単量体は、前記(1)アクリロニトリル系ゴムの欄において記載した多官能性不飽和結合含有単量体を

適用できる。即ち、具体的なブチルゴムとしては、イソブチレン-イソブレンゴムを挙げることができる。また、このゴムがハロゲン化されたクロロイソブチレン-イソブレンゴム、及びブロムイソブチレン-イソブレンゴム等であってもよい。

【0028】(5) 共役ジエン系ゴム

この「共役ジエン系ゴム」は、少なくとも共役ジエンを用いて重合又は共重合されたゴムである。共役ジエン系ゴムが共重合ゴムである場合、共役ジエンと重合される単量体は特に限定されないが、例えば、芳香族ビニル及び極性基含有単量体等を挙げることができる。更にはこれらの部分架橋共重合ゴムであってもよい。

【0029】上記共役ジエンとしては、1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン及びイソブレン等を挙げることができる。これらの単量体のうち1,3-ブタジエン、イソブレンが好ましい。これらのうち1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0030】また、芳香族ビニルとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,4-ジイソプロピルスチレン、5-t-ブチル-2-メチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、モノフルオロスチレン等を挙げることができる。これらの単量体のうちスチレンが好ましい。これらのうち1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。上記極性基含有単量体としては、前記(2)アクリル系ゴムの欄において記載した極性基含有単量体を適用できる。また、部分架橋共重合ゴムは、これらの単量体に多官能性不飽和結合含有単量体を共重合して得られるが、この多官能性不飽和結合含有単量体は、前記(1)アクリロニトリル系ゴムの欄において記載した多官能性不飽和結合含有単量体を適用できる。

【0031】共役ジエン系ゴムとしては、例えば、イソブレン系ゴム、スチレン-イソブレン系共重合ゴム、ブタジエン系ゴム、ブタジエン-スチレン系共重合ゴム、ブタジエン-イソブレン系共重合ゴム、ブタジエン-スチレン-イソブレン系共重合ゴム、及び、クロロブレンゴム等を挙げることができる。

【0032】上記イソブレン系ゴムとしては、天然ゴム、イソブレンゴム、トランスイソブレンゴム、ハロゲン化イソブレンゴム、環化イソブレンゴム及びグラフトイソブレンゴム等を挙げることができる。上記イソブレン-スチレン系共重合ゴムとしては、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合ゴム、その水添ゴムであるスチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合ゴム等を挙げることができる。上記ブタジエン系ゴムとしては、1,2-ポリブタジエン、低シスブタジ

エンゴム及び高シスブタジエンゴム等を挙げることができる。

【0033】上記スチレン-ブタジエン系共重合ゴムとしては、溶液重合型スチレン-ブタジエン共重合ゴム及び乳化重合型スチレン-ブタジエン系共重合ゴム等の他、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合ゴム、その水添ゴムであるスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合ゴム等のブロック共重合ゴム、及び、スチレン-ブタジエンランダム共重合ゴム等を挙げることができる。更に、これらのゴムを2種以上含有するゴムであってもよい。このようなゴムとしては、イソプレン系ゴムとスチレン-ブタジエン系ゴムとを含むゴム（天然ゴムとスチレン-ブタジエン-スチレンゴムとを含むゴム等）や、イソプレン系ゴムとブタジエン系ゴムとを含むゴム等を挙げることができる。これらのゴムは共架橋していても、共架橋していなくてもよい。

【0034】この共役ジエン系ゴム中に含有される各種単量体単位の含有量は、要求される特性に応じて適宜選択されればよく特に限定されない。しかし、共役ジエン単量体単位は40～100質量%であることが好ましく、50～90質量%であることがより好ましく、60～85質量%であることが更に好ましい。また、芳香族ビニル単量体単位を含有する場合に、この単量体単位は60質量%以下であることが好ましく、10～50質量%であることがより好ましく、15～40質量%であることが更に好ましい。更に、極性基含有単量体単位を含有する場合には0.01～20質量%であることが好ましい。

【0035】また、共役ジエン系ゴム中に含有される単量体単位が共役ジエン単量体単位と共役ジエン単量体単位と芳香族ビニル単量体単位とである場合、①共役ジエン単量体単位は40質量%以上であり且つ芳香族ビニル単量体単位は60質量%以下であることが好ましく、②共役ジエン単量体単位は50～90質量%であり且つ芳香族ビニル単量体単位は10～50質量%であることがより好ましく、③共役ジエン単量体単位は60～75質量%であり且つ芳香族ビニル単量体単位は15～40質量%であることが更に好ましい。但し、上記の各含有量はすべて共役ジエン系ゴム全体を100質量%とした場合のものである。

【0036】(6) その他のゴム等

その他のゴムとしては、前記(1)～(5)に挙げたアクリロニトリル系ゴム、アクリル系ゴム、エチレン- α -オレフィン系ゴム、ブチルゴム及び共役ジエン系ゴムの各々の水素添加ゴムや、ハロゲン化ゴム等を挙げることができる。更に、エピクロルヒドリン-エチレンオキシドゴム等のエピクロルヒドリン系ゴム、ポリエーテルウレタンゴム及びポリエステルウレタンゴム等のウレタン系ゴムや、メチルシリコーンゴム、ビニル-メチルシ

リコーンゴム、フェニル-メチルシリコーンゴム及びフッ化シリコーンゴム等のシリコーン系ゴム、フッ化ビニリデンゴム及びフッ化エチレン-プロピレンゴム等のフッ素化ゴム、エチレン-酢酸ビニルゴム、及びハロゲン化ポリエチレン等を挙げることができる。

【0037】更に、前記(1)～(6)に挙げたゴムから選ばれる2種以上のゴムを含有するゴム系高分子を挙げることができる。この2種以上のゴムの組合せとしては、アクリロニトリル系ゴムとエチレン- α -オレフィン系ゴムとからなるゴム、アクリロニトリル系ゴムとアクリル系ゴムとからなるゴム、アクリル系ゴムとエチレン- α -オレフィン系ゴムとからなるゴム、エチレン- α -オレフィン系ゴムとブチルゴムとからなるゴム等を挙げることができる。但し、2種以上のゴムからなる場合に各々のゴムは共架橋していても、共架橋していなくてもよい。

【0038】更に、本発明のゴム系高分子にはゴム弾性が失われない範囲で樹脂を含することができる。この樹脂は上記各種ゴムと共架橋していてもよく、共架橋していなくてもよい。樹脂としては、塩化ビニル、ポリプロピレン及びポリブテン等のポリオレフィン系樹脂、並びにポリスチレン等を用いることができる。この樹脂を含有する具体的なゴム系高分子としては、アクリロニトリル系ゴムと塩化ビニル樹脂とを含むゴム、エチレン- α -オレフィン系ゴムとポリオレフィン系樹脂とを含むゴム、及び、共役ジエン系ゴムとポリスチレンとを含むゴム等を挙げることができる。尚、樹脂は、通常、ゴム系高分子全体を100質量%とした場合に40質量%以下とすることが好ましく、30質量%以下とすることがより好ましい。

【0039】(7) ゴム系高分子の製造方法

ゴム系高分子の製造方法は特に限定されず、ラジカル重合法、アニオン重合法及びカチオン重合法のいずれであってもよいが、各々のゴム系高分子に適した重合方法を用いることが好ましい。また、これらの重合方法における重合系も特に限定されず、乳化重合、溶液重合、懸濁重合及び塊状重合等のいずれであってもよい。しかし、後述するようにゴム系高分子は媒体中に高分散されている状態であることが好ましい。従って、重合終了時に安定な乳化液が得られるため、ゴム系高分子の種類に応じた乳化重合を用いることがより好ましい。

【0040】乳化重合を行う際には、所定の単量体を乳化剤の存在下に所定の媒体中で乳化させ、開始剤により重合を開始し、所定の重合転化率に達した後、重合停止剤にて重合を停止する方法として用いることができる。この乳化重合法において、用いる乳化剤としては、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤及び両性界面活性剤等が挙げられる。また、ふっ素系の界面活性剤を使用することもできる。これらのうち1種のみを用いてもよく、2種以上を併用しても

よい。通常、アニオン系界面活性剤が多用され、例えば、炭素数10以上の長鎖脂肪酸塩、ロジン酸塩等が用いられる。具体的には、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸のカリウム塩及びナトリウム塩等が挙げられる。

【0041】また、重合開始剤は各重合方法に適した重合開始剤を用いることが好ましい。この重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤、アニオン重合開始剤及びカチオン重合開始剤等が挙げられる。このうち、ラジカル重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、tert-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、パラメンタンヒドロパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド及びジクミルパーオキシド等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のジアゾ化合物、過硫酸カリウム等の無機過酸化物、及びこれら過酸化物と硫酸第一鉄との組み合わせにより代表されるレッドックス系触媒等を挙げることができる。これらうち1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、アニオン重合開始剤としては、アルカリ金属、アルカリ金属アルキル、グリニャール試薬等の有機金属化合物等の他、アルカリ、アミン及び水等を挙げることができる。また、カチオン重合開始剤としては、硫酸、ハロゲン化水素及びトリクロロ酢酸等のプロトンを放出する酸、三塩化アルミニウム、三塩化鉄、四塩化チタン、四塩化スズ、フッ化ホウ素等のフリーデル・クラフツ触媒等を用いることができる。

【0042】更に、乳化重合においては、分子量を調節するために連鎖移動剤を使用することもできる。この連鎖移動剤としては、tert-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン等のアルキルメルカプタン、四塩化炭素、チオグリコール類、ジテルペン、ターピノレン及びγ-テルピネン類等を使用することができる。

【0043】また、乳化重合を行う際には、上記の各単量体、乳化剤、重合開始剤及び連鎖移動剤等は、反応容器に全量を一括して投入して重合を開始してもよいし、反応継続時に連続的或いは間欠的に追加し、添加してもよい。更に、反応途中で温度或いは攪拌等の操作条件などを適宜に変更することもできる。重合方式は連続式でもよいし、回分式であってもよい。

【0044】重合の停止は所定の重合転化率に達した時点で、重合停止剤を添加することによって行うことができる。重合停止剤としては、ヒドロキシルアミン、ジェチルヒドロキシルアミン等のアミン化合物、ヒドロキノン等のキノン化合物等を用いることができる。重合停止後、反応系から必要に応じて水蒸気蒸留等の方法により未反応単量体を除去し、本発明で使用するすることができる。

【0045】〔2〕層状無機化合物

この「層状無機化合物」は、層状をなす無機化合物であり、層状ケイ酸塩系化合物(Si-Al系、Si-Mg系、Si-Al-Mg系、Si-Ca系等を含む。)等を挙げることができる。この層状無機化合物としては、通常、タルク等を用いて人工的に製造(合成)された合成物、有機基により変成されたり一部の原子や原子団が置換される等の加工が合成物や天然鉱物に施された加工物、更には天然鉱物を用いられる。

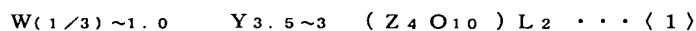
【0046】この層状無機化合物としては、各種の雲母族鉱物、各種のス멕タイト族鉱物、カオリナイト、ディッカイト、ナクライト及びハロイサイト等のカオリン鉱物、その他、クリソタイト、パイロフィライト、タルク、パーミキュライト及びクリントナイト等を挙げることができる。更に、有機基により変成されたり、これらの一部の原子や原子団が置換されたものを挙げることができる。これらのうち1種のみを用いても、2種以上を併用してもよい。

【0047】この有機変性の仕方としては、①層間に配設される金属イオンの全部又は一部を有機オニウムイオンに代えること、②層状無機化合物の粒片の表面のヒドロキシル基と有機化合物とを反応させること等が挙げられる。前者①の有機オニウムイオンとしては、ヘキシルアンモニウムイオン、ドデシルアンモニウムイオン、オクチルアンモニウムイオン及びジオクチルアンモニウムイオン等のアンモニウムイオンの他、同様なピリジニウムイオン、ホスホニウムイオン、スルホニウムイオン等を挙げることができる。これらのうち1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。後者②の有機化合物としては、シランカップリング剤(ビニルトリアルコキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)アルキルトリアルコキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジアルコキシシラン、γ-アミノプロピルトリアルコキシシラン等)、エポキシ基含有化合物(ブチルグリシジルエーテル、ネオペンチルジグリシジルエーテル、エポキシ化植物油及び酸化プロピレン等)、イソシアナート基含有化合物(ヘキシルイソシアナート、ドデシルイソシアナート等)、イソチオシアナート基含有化合物等が挙げられる。

【0048】これらの層状無機化合物は、通常、層間に水及び/又は有機溶媒等の媒体(特に水)をインターカレートする性質を有しており、特にこれらの媒体をインターカレートすることにより膨潤するものが好ましい。また、その層電荷は0.2~1.0であることが好ましく、0.6~1.0であることがより好ましい。更に、陽イオン交換容量は50~200ミリ当量/100gである陽イオン交換能を有することが好ましい。このような特性を発揮できるものとして、特に雲母族鉱物、ス멕タイト族鉱物及びパーミキュライト等が好ましい。

【0049】雲母族鉱物としては、白雲母、黒雲母、金雲母、鱗雲母、マーガライト及びテニオライト(リチウ

ム型テニオライト及びナトリウム型テニオライト等)などの他、リチウム型四ケイ素マイカ及びナトリウム型四ケイ素マイカ等や、これらに各種有機基を変性した変性体等を挙げることができる。また、膨潤性雲母族鉱物(膨潤性マイカ、有機変性膨潤性マイカ等)であって



但し、W; 層間イオン(アルカリ金属イオン等)

Y; 6 配位イオン(Al、アルカリ土類金属イオン等)

Z; 4 配位イオン(Si、Ge等)

L; OH又はF等

より具体的には、 $Na_{0.5 \sim 0.8} Mg$

$2.6 \sim 2.75 Si_4 O_{10} F_2$ 等である。また、雲母族鉱物の凝集状態における底面間隔は約1~2nmであることが好ましく、長径平均粒径は約100nm~100μmであることが好ましい。雲母族鉱物としては、コープケミカル社製の品名「ソマシフME-100」、品名「ミクロマイカMK-100」、品名「ソマシフMAE」、品名「ソマシフMTE」、品名「ソマシフMEE」及び品名「ソマシフMPE」等や、トピー工業社製の品名「DMA350」、品名「4C-TS」等を用いることができる。

【0051】スメクタイト族鉱物としては、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、鉄サボナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、ステブンサイト及びベントナイトや、これらに各種有機基を変性した変性体等を挙げることができる。これらのスメクタイト族鉱物は、例えば、 $Na_{0.33} (Mg_{2.67} Li_{0.33}) Si_4 O_{10} (OH)_2$ 、 $Na_{0.33} (Mg_{2.67} Li_{0.33}) Si_4 O_{10} F_2$ 等の組成式で表すことができる。また、スメクタイト族鉱物の凝集状態における底面間隔は約1~2nmであることが好ましく、長径平均粒径は約100nm~100μmであることが好ましい。スメクタイト族鉱物としては、コープケミカル社製の品名「ルーセントタイトSWN」、品名「ルーセントタイトSWF」、品名「ルーセントタイトSAN」、品名「ルーセントタイトSPN」等や、クニミネ工業社製の品名「クニピアG」、品名「クニピアF」等や、ラポर्ट工業社製(Laporte Industries Ltd)の品名「ラボナイトJS」等や、クニミネ工業社製の品名「スメクトンSA」等を用いることができる。

【0052】パーミキュライトとしては、天然のパーミキュライトや、これらに各種有機基を変性した変性体等を挙げることができる。これらのパーミキュライトの凝集状態における底面間隔は約1~2nmであることが好ましく、長径平均粒径は約100nm~500μmであることが好ましい。

【0053】[3] 混合液調製工程

(1) 混合液

上記「混合液」は、ゴム系高分子と層状無機化合物と媒

も、非膨潤性雲母族鉱物であってもよいが、膨潤性雲母族鉱物であることが好ましい。

【0050】これらのうち有機変性されていない膨潤性雲母族鉱物は、例えば下記一般式(1)で表すことができる。

体とを含有する液(特に分散液)である。また、混合液中におけるゴム系高分子と層状無機化合物との状態は特に限定されないが、後述する回収工程を行う時には両化合物が混合液中で分散(乳化状態及び懸濁状態を含む)されていることが好ましい。更に、混合液を構成する媒体は水系、非水系及び水/非水混合系のいずれであってもよいが、水系又は非水系のいずれかであることが好ましい。

【0054】この混合液の調製方法は特に限定されないが、混合液中にゴム系高分子及び層状無機化合物の両方が含有されるように調製すればよい。即ち、ゴム系高分子及び層状無機化合物のうちの少なくとも一方を含有する各液(特に分散液)を用いて、ゴム系高分子と層状無機化合物との両方が含有されるように混合することで調製することができる。これらの調製方法のなかでも、ゴム系高分子が分散された高分子分散液と、層状無機化合物が分散された無機化合物分散液とを別々に調製して用いることが好ましい。

【0055】この「高分子分散液」は、ゴム系高分子が分散された液のみならず、溶解された溶液をも含む意味に用いる。この高分子分散液を構成する媒体は水系、非水系及び水/非水混合系のいずれであってもよいが、水系又は非水系であることが好ましい。上記水系媒体としては、水のみ、水と任意の割合で相溶する極性溶媒、及び水と極性溶媒との混合液を挙げることができる。この極性溶媒としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール及びイソプロパノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール等のグリコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、エチルエーテル、ジエチルエーテル及びテトラヒドロフラン等のエーテル類、ジメチルホルムアミド等のアミド化合物類、その他の溶媒であるジメチルスルホキシドや2-ピロリドン等を挙げることができる。これらのうち1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0056】一方、上記非水系媒体としては、ベンゼン、トルエン及びキシレン等の芳香族化合物類、ペンタン、ヘキサン、オクタン及びシクロヘキサン等の炭化水素類、シクロヘキサノール等の非水溶性アルコール化合物類、テトラクロロメタン、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、パークロロエチレン及びクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類等の他、酢酸エチル、メチルメタクリレート、ジオクチルフタレート、エチルアセテート、メチルセロソルブ、エチルセロソル

ブ、綿実油、ヒマシ油及び菜種油等の植物油等を挙げることができる。これらのうち1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0057】高分子分散液の調製においては、上記に挙げた水系媒体及び非水系媒体の各々は、使用されるゴム系高分子がより高分散されるように選択することが好ましい。更には、水系では乳化重合又は懸濁重合等に得られるラテックスを用いることが好ましく、非水系においては各種ゴム系高分子が溶解された高分子溶解液を用いることが好ましい。尚、水系では微粉化したゴム系高分子を水系媒体中に界面活性剤等を用いて調製することもできる。

【0058】また、「無機化合物分散液」は、層状無機化合物が分散された液である。無機化合物分散液を構成する媒体は、前記に示す水系、非水系及び水／非水混合系いずれであってもよいが、水系又は非／水系であることが好ましい。更に、無機化合物分散液は、通常、層状無機化合物を媒体に浸漬することにより得られる。この際の浸漬時間は特に限定されず、また、攪拌（加熱攪拌及び超音波攪拌等を含む）を行うこともできる。

【0059】これら高分子分散液と無機化合物分散液とを混合する際には、各々の分散液の系は同じであっても、異なってもよい。従って、混合液を調製する態様としては、下記の①～④の態様が挙げられる。

①水系（特に水）の高分子分散液と水系（特に水）の無機化合物分散液とを混合する。

②非水系の高分子分散液と非水系の無機化合物分散液とを混合する。

③水系（特に水）の高分子分散液と非水系の無機化合物分散液とを混合する。

④非水系の高分子分散液と水系（特に水）の無機化合物分散液とを混合する態様

これらの①～④の態様の中でも、①又は②が好ましい。更に、上記②及び④における非水系の高分子分散液としては溶液重合により得られる高分子溶液が好ましい。また、上記②及び③における非水系の無機化合物分散液に含まれる層状無機化合物は有機変性されたものであることが好ましい。また、混合液の調製に際しては、攪拌（加熱攪拌及び超音波攪拌等を含む）を行うことでより均一に混合することができる。

【0060】混合液中に含有されるゴム系高分子と層状無機化合物との割合は特に限定されないが、混合液中に含有されるゴム系高分子を100質量部（以下、「部」と略記する）とした場合に、層状無機化合物は1～150部とすることができ、20～70部とすることが好ましい。層状無機化合物の量比が150部を越えると、ゴム系高分子と層状無機化合物とが均一に分散し難くなる。また、得られるゴム組成物の粘度が必要以上に大きくなる場合がある。一方、1部未満であると、得られるゴム組成物において層状無機化合物を含有する効果が十

分に得られ難くなる場合がある。

【0061】[4] 回収工程

上記「回収工程」は、混合液調製工程において調製された混合液中から、ゴム系高分子と層状無機化合物とを含有するゴム組成物を回収する工程である。この回収工程では混合液中からゴム組成物を分離する必要があるが、この分離を行う方法は特に限定されない。例えば、混合液中におけるゴム組成物の分散状態に関係なく、濾過、遠心分離及び乾燥（加熱の有無を問わない。）させる等の方法により回収することができる。また、混合液中においてゴム組成物となるゴム系高分子及び層状無機化合物が各々分散されている場合には、これらを共凝固させる共凝固工程を備えることが好ましい。即ち、共凝固させた後、分離し、更には乾燥して回収することができる。

【0062】この「共凝固工程」は、ゴム系高分子及び層状無機化合物の両方を同時に凝固する工程である。この共凝固を行う方法は特に限定されない。例えば、混合液が水系である場合には、カチオン系物質及び多価金属塩を含有する電解質水溶液を調製することなく、直接混合液中にカチオン系物質及び多価金属塩を投入することができる。また、カチオン系物質を含有する電解質水溶液、多価金属塩を含有する電解質水溶液、及びカチオン系物質と多価金属塩との両方を含有する電解質水溶液を、その組み合わせを適宜選択して結果的にカチオン系物質及び多価金属塩（電解質水溶液中では多価金属イオン）が、ゴム系高分子及び層状無機化合物を共凝固させるように上記混合液と上記電解質水溶液とを接触させることにより行うことができる。

【0063】この接触方法は特に限定されないが、例えば、下記①～③の態様等を挙げることができる。

①カチオン系物質及び多価金属塩を含有する電解質水溶液に、混合液を混合する。

②混合液に、カチオン系物質及び多価金属塩を含有する電解質水溶液を混合する。

③混合液に、カチオン系物質を含有する電解質水溶液と多価金属塩を含有する電解質水溶液とを同時に混合する。

【0064】尚、これらの接触方法以外に、カチオン系物質を含有する電解質水溶液に、混合液と多価金属塩を含有する電解質水溶液とを同時に混合することや、多価金属塩を含有する電解質水溶液に、混合液とカチオン系物質を含有する電解質水溶液とを同時に混合することもできる。更に、混合液、カチオン系物質を含有する電解質水溶液、及び多価金属塩を含有する電解質水溶液のいずれかの液に、他の2液を別々（いずれを先に混合してもよい）に混合することもできる。

【0065】また、既にカチオン系物質と多価金属を含有する電解質水溶液に、更にカチオン系物質を含有する電解質水溶液及び混合液を混合すること等もできる。更

に、混合液と電解質水溶液とを接触させる際には、攪拌（加熱攪拌及び超音波攪拌等を含む）を行うことができる。

【0066】上記「カチオン系物質」は、多価金属塩と共に作用してゴム系高分子と層状無機化合物とを共凝固させることができるものであり、ゴムと親和性のある炭化水素基とカチオン基とを有する物質等を用いることができる。具体的には、カチオン系高分子化合物及びカチオン系界面活性剤から選ばれる少なくとも1種である。

【0067】上記カチオン系高分子化合物としては、カチオン基含有ポリ（メタ）アクリル酸エステル（共）重合体、水溶性アニリン樹脂、ポリチオ尿素、ポリエチレンイミン、ポリビニルピリジン類及びポリアミン類等を挙げることができる。これらのうちカチオン基含有ポリ（メタ）アクリル酸エステル（共）重合体が好ましい。これらのうち1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。このカチオン基含有ポリ（メタ）アクリル酸エステル（共）重合体が備えるカチオン基としては第4級アンモニウム塩及び／又はアミノ基を挙げることができる。また、この（共）重合体の主鎖としては、ポリ（メタ）アクリル酸エステル重合体や、（メタ）アクリル酸エステル-（メタ）アクリルアミド共重合体等を挙げることができる。これらのうち1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0068】また、カチオン系界面活性剤としては、ココナットアミンアセテート、ステアリアルアミンアセテート等のアルキルアミンアセテート類、ココナットアミン塩酸塩、ステアリアルアミン塩酸塩等のアルキルアミン塩酸塩類、ラウリルジメチルアミノオキサライド等のアルキルアミノオキサライド類、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド等のアルキルアンモニウムハライド類、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライド等のアルキルアリールアンモニウムハライド類、ラウリルベタイン、ステアリルベタイン等のアルキルベタイン類などが挙げられる。これらのうち1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0069】また、多価金属塩は、カチオン系物質と共に作用してゴム系高分子と層状無機化合物とを共凝固させることができるものであり、通常、2価以上の陽イオンを水溶液中で生成できるものである。このような多価金属塩としては、塩酸、硝酸及び硫酸等から選ばれる酸と、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、チタン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛及びスズ等から選ばれる多価金属との塩（水中では多価金属イオンとなっている。）を挙げることができる。即ち、例えば、塩化アルミニウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化チタン、塩化マンガン、塩化鉄、塩化コバル

ト、塩化ニッケル、塩化亜鉛、塩化スズ、硝酸アルミニウム、硝酸カルシウム、硝酸マグネシウム、硝酸チタン、硝酸マンガン、硝酸鉄、硝酸コバルト、硝酸ニッケル、硝酸亜鉛、硝酸スズ、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸チタン、硫酸マンガン、硫酸鉄、硫酸コバルト、硫酸ニッケル、硫酸亜鉛及び硫酸スズ等を挙げることができる。これらのうち1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0070】更に、ポリ塩化アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、硫酸第3鉄、塩素化コッパラス等の他、過マンガン酸カリウム及び過マンガン酸ナトリウム等の過マンガン酸化合物、無機酸が縮合して生成されたケイモリブデン酸、リンモリブデン酸、ケイタングステン酸及びリントングステン酸等のヘテロポリ酸等を挙げることができる。これらのうち1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0071】また、混合液と電解質水溶液との接触の際の温度は特に限定されないが10℃以上とすることが好ましい。また、pHも特に限定されないが2～14とすることが好ましい。更に、温度を10℃以上とし且つpHを2～14とすることがより好ましい。これにより得られる共凝固物中に残留する無機塩等の量を低減することができる。

【0072】更に、共凝固されて生成した共凝固物は、媒体と分離した後、通常、洗浄し、更に乾燥させる。この洗浄方法及び乾燥方法も特に限定されないが、例えば、分離された共凝固物を水洗すること等により、乳化剤及び電解質等を除去することができる。更に、熱風乾燥等により媒体を除去することができる。これにより、ゴム系高分子重合体と層状無機化合物とが均一に分散された共凝固物を得ることができる。

【0073】このように、ゴム系高分子及び層状無機化合物と、カチオン系物質及び多価金属塩とを接触させて共凝固を行う方法以外に、他の方法を用いて共凝固させることもできる。即ち、例えば、ゴム系高分子が溶解された高分子溶液と、高分子溶液と異なる媒体の無機化合物分散液とから混合液になる場合に、いずれか一方の媒体をスチームストリッピング法等により除去することで、ゴム系高分子と層状無機化合物とを共凝固させることができる。

【0074】〔5〕ゴム組成物

本発明のゴム組成物は、本発明の製造方法により得られたものであり、ゴム系高分子と層状無機化合物とを含有する。また、更に、共凝固工程を経て得たゴム組成物においては、通常、カチオン系物質及び多価金属塩も含有されている。また、本発明のゴム組成物のミル収縮率は通常15%以下とすることができ、更には10%以下とすることができる。このミル収縮とは、ロール等でシート成形した後の収縮のことで、収縮の程度は、ミル収縮率としてASTM D1917-67に準拠して測定で

きる。ミル収縮が大きいとロール等で薄いシートに成形した場合に、静置している間にシートが変形し、長さ方向に縮み、幅方向及び厚み方向に大きくなる。このため、加工性が低下し、得られるシートの平滑性が十分に得られ難い。これに対して、本発明のゴム組成物では加工性に優れ、シートの平滑性にも優れ、収縮が少ない。

【0075】また、本発明のゴム組成物を実用に供する場合、通常、架橋剤及び可塑剤が配合される。また、これらに加えて、カーボンブラック補強剤、充填剤及びシランカップリング剤等を配合することもできる。更に、この際には他のゴム成分を配合することもできる。この他のゴム成分は特に限定されないが、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、ブタジエンゴム、イソpreneゴム、ブタジエン-イソprene共重合体ゴム、ブタジエン-スチレン-イソprene共重合ゴム、アクリルゴム、ブチルゴム、天然ゴム、クロロpreneゴム等を挙げることができる。

【0076】上記架橋剤としては、硫黄系架橋剤、有機過酸化物及びその他の架橋剤を用いることができる。この架橋剤はゴム系高分子の種類により適宜選択して用いることが好ましい。硫黄系架橋剤としては、粉末硫黄、硫黄華、高分散性硫黄、不溶性硫黄、沈降硫黄、表面処理硫黄、コロイド硫黄、塩化硫黄、一塩化硫黄、二塩化硫黄等が挙げられる。これらのうち1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これら硫黄系架橋剤を用いる場合には、アルデヒドアンモニア系化合物、グアニジン系化合物、チオウレア系化合物、チアゾール系化合物及びジチオカルバミン酸系化合物等の加硫促進剤を1種又は2種以上を用いることができる。これらの加硫促進剤はゴム組成物中に含まれるゴム系高分子を100部とした場合に、0.5～15部であることが好ましく、1～10部であることがより好ましい。

【0077】また、有機過酸化物としては、ビス(ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、ジメチルビス(ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジクミルパーオキシド、ブチルパーオキシド、ジラウロイルパーオキシド、ジアセチルパーオキシド、ブチルパーオキシベンゾエート及びベンゾイルパーオキシド等を挙げることができる。これらのうち1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これら有機過酸化物を用いる場合には、硫黄、硫黄化合物、オキシム化合物及び多官能性モノマー類等の加硫助剤を1種又は2種以上を用いることができる。

【0078】その他の架橋剤としては、ビスフェノールA、ビスフェノールAF、ハイドロキノン及びペンタエリトリール等のポリオール系架橋剤、アルキルフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド縮合物、トリアジン-ホルムアルデヒド縮合物、オクチルフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、アルキルフェノール・スルフィド樹脂及びヘキサメトキシメチル・

メラミン樹脂等の樹脂架橋剤、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、N, N'-1, 6-ヘキサンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレン・テトラミン、テトラエチレン・ペンタミン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)カルバメート、N, N'-ジシナミリデン-1, 6-ヘキサンジアミン及びアンモニウムベンゾエート等ポリアミン系架橋剤、亜鉛華、活性亜鉛華、表面処理亜鉛華、炭酸亜鉛、複合亜鉛華、複合活性亜鉛華、表面処理酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、極微細水酸化カルシウム、一酸化鉛、鉛丹及び鉛白等の金属酸化物架橋剤、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸ナトリウム及びオレイン酸カリウム等の金属石けん系架橋剤、N, N'-m-フェニレンジマレイミド等のマレイミド系架橋剤、トリメルカプトトリアジン類及びジメルカプトトリアジン類等のトリアジン系架橋剤等の各種架橋剤等を挙げることができる。これらのうち1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0079】また、これらの架橋剤は、ゴム組成物中に含有されるゴム系高分子の種類及びゴム系高分子の含有量により異なり、特に限定されないが、例えば、ゴム組成物中に含有されるゴム系高分子の量を100部とした場合に、0.5～10部を配合することができ、更には1～6部を配合することができる。

【0080】また、上記可塑剤としては、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ブチルオクチルフタレート、ジ-(2-エチルヘキシル)フタレート、ジイソオクチルフタレート、ジイソデシルフタレート等のフタル酸エステル類、ジメチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ジ-(2-エチルヘキシル)アジペート、ジイソオクチルアジペート、ジイソデシルアジペート、オクチルデシルアジペート、ジ-(2-エチルヘキシル)アゼレート、ジイソオクチルアゼレート、ジイソブチルアゼレート、ジブチルセバケート、ジ-(2-エチルヘキシル)セバケート、ジイソオクチルセバケート等の脂肪酸エステル類、トリメリット酸イソデシルエステル、トリメリット酸オクチルエステル、トリメリット酸n-オクチルエステル、トリメリット酸系イソノニルエステル等のトリメリット酸エステル類の他、ジ-(2-エチルヘキシル)フマレート、ジエチレングリコールモノオレート、グリセリルモノリシノレート、トリラウリルホスフェート、トリステアリルホスフェート、トリ-(2-エチルヘキシル)ホスフェート、トリクレジルホスフェート、エポキシ化大豆油、ポリエーテルエステル等を挙げることができる。これらのうち1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。更に、この可塑剤は、ゴム組成物中に含有されるゴム系高分子を100部とした場合に、通常5～100部を配合することが好ましく、10～60部配合することがよ

り好ましい。

【0081】更に、上記カーボンブラック補強剤としては、例えば、SAFカーボンブラック、ISAFカーボンブラック、HAFカーボンブラック、FEFカーボンブラック、GPFカーボンブラック、SRFカーボンブラック、FTカーボンブラック、MTカーボンブラック、アセチレンカーボンブラック、ケッチェンブラック等を挙げることができる。これらのうち1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0082】また、上記充填剤としては、シリカ、重質炭酸カルシウム、胡粉、軽微性炭酸カルシウム、極微細活性化炭酸カルシウム、特殊炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、セリサイト、ウォラスナイト、ゼオライト、ゾーノナイト、アスベスト、PMF(Processed Mineral Fiber)、セピオライト、チタン酸カリウム、エラストダイト、石膏繊維、ガラスバルン、シリカバルン、ハイドロタルサイト、フライアッシュバルン、シラスバルン、カーボン系バルン、アルミナ、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、二硫化モリブデン等を挙げることができる。これらのうち1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0083】更に、上記シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリアセトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、 γ -アニロプロピルトリメトキシシラン、N-[β -(N-ビニルベンザルアミノ)エチル]- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩等を挙げることができる。これらのうち1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0084】上記各種の配合剤のうち、充填剤とカーボンブラック補強剤とを併用する場合は、ゴム組成物中に含有されるゴム系高分子を100部とした場合に、元々含有されている層状無機化合物と追加配合された充填剤及びカーボンブラック補強剤との合計量が10~350部であることが好ましく、50~200部であることがより好ましい。この合計量が10部未満であると、十分

なシートの平滑性及び十分に高い硬度が得られ難く、例えば、制振体用部材として用いる場合には密着性や制振性等が低下する場合がある。但し、ゴム組成物に含有される層状無機化合物と、充填剤と、カーボンブラック補強剤との量比は特に限定されない。

【0085】この他に、軟化剤、老化防止剤及び加工助剤等も適量配合することができる。軟化剤としては、石油系軟化剤、植物油系軟化剤、サブを挙げることができる。石油系軟化剤は、アロマティック系、ナフテン系、パラフィン系軟化剤等を挙げることができる。植物油系軟化剤は、ひまし油、綿実油、あまに油、なたね油、大豆油、パーム油、やし油、落花生油、木ろう等を挙げることができる。サブとしては、黒サブ、白サブ、飴サブ等を挙げることができる。これらのうち1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。尚、これら軟化剤はゴム系高分子に予め含有されていてもよい。

【0086】老化防止剤としては、ナフチルアミン系、ジフェニルアミン系、p-フェニレンジアミン系、キノリン系、ヒドロキノン誘導体系、モノ、ビス、トリス、ポリフェノール系、チオビスフェノール系、ヒンダートフェノール系、亜リン酸エステル系、イミダゾール系、ジチオカルバミン酸ニッケル塩系及びリン酸系の老化防止剤等を挙げることができる。これらのうち1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0087】加工助剤としては、ステアリン酸、オレイン酸、ラウリル酸、ジブチルアンモニウム・オレート、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸ナトリウム及びステアリルアミン等を挙げることができる。これらのうち1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0088】〔6〕ゴム成形品

本発明のゴム成形品は、本発明のゴム組成物から得られる。このゴム成形品を得る方法は特に限定されないが、例えば、以下のようにして製造することができる。即ち、本発明のゴム組成物及び/又はその他のゴム成分、充填剤、カーボンブラック補強剤、軟化剤、その他の配合剤等をバンバリーミキサー等の混練機を使用して70~180℃の温度で混練する。その後、混練物を冷却し、これにさらに架橋剤と、架橋助剤又は架橋促進剤等を、バンバリーミキサー或いはミキシングロール等を用いて配合し、所定の形状に成形する。次いで、ゴム組成物中に含有されるゴム系高分子に適した温度、例えば、130~200℃で架橋して得ることができる。

【0089】この本発明のゴム成形品は、高剛性であり、高い引張強度を有する等各種の優れた特性を有している。従って、制振体用ゴム及びタイヤゴムとして有用であり、特に制振体の拘束板用ゴムやタイヤのインナーライナー等に好適である。更に、耐油性等を必要とするオイルホース、燃料ホース、ガスホース、ブレーキホース等のホース類、これらホースのカバー類、並びにベル

ト、オイルシール等の工業用部品等の用途において広く利用することができる。

【0090】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限を受けるものではない。尚、実施例、比較例中の「部」は特に断らない限り質量基準である。また、実施例、比較例中の各種測定は、下記の方法に拠った。

【1】各種の評価方法

未架橋ゴム及び架橋ゴムの物性等の評価方法は以下の通りである。

(1) 未架橋ゴム特性

(ア) ロール加工性

10インチロールを使用し、ロール温度50℃、回転数22/20rpm、ロール間隙2mmの条件でゴム組成物を加工し、この時の加工性を下記基準に従い評価。

○：加工性が良好であり、問題なく作業を行うことができる。

△：加工はできるが、ロールからゴム組成物がやや浮き、上記「○」に比べると作業性に劣る。

×：加工が困難であり、ゴム組成物がロールに巻き付かず、絶えずゴム組成物に手を添えて作業する必要があった。

【0091】(イ) ムーニー粘度; JIS K6300のムーニー粘度試験に準拠

ロータ形状はL形を用い、測定温度100℃、予熱時間1分、ロータ作動時間4分の条件でML₁₊₄ (100℃)を測定。

(ウ) ミル収縮率; ASTM D1917-67に準拠
刻印付き10インチロールを使用し、ロール温度50℃、回転数20/20rpm、ロール間隙2mmの条件で、生地をロールに巻き付け2分後にシート出し、シート出しゴム組成物の60分後の刻印間の長さ(L)測定。

計算式; ミル収縮率 = (10インチロール円周 - (L)) / 10インチロール円周 × 100

(エ) シート平滑性; 上記ゴム組成物シートの目視(5点滴点法)による判定。

1点: シートが膨張し、表面が激しく凹凸している。

2点: シートが膨張し、表面が凹凸している。

3点: シートがやや膨張し、表面がやや凹凸している。

4点: シートに膨張がみられず、表面がやや凹凸している。

5点: シートに膨張がみられず、表面に凹凸を感じない。

【0092】(2) 架橋ゴム特性

(オ) 引張り試験と硬さ試験

JIS K6251に準拠し、3号型試験片を用い、測定温度23℃、引張速度500mm/分の条件で、引張強さ: T_B (MPa)、切断時伸び: E_B (%)を測定

した。硬度: Hs は、JIS K6253に準拠し、タイプA-デュロメーターを用い測定した。

(カ) tan δ

粘弾性スペクトロメーター(岩本製作所社製)を用い、周波数10Hz、動的歪/静的歪=1/2%、25℃にてtan δを測定した。

【0093】[2] 高分子分散液の調製

参考製造例1 { アクリロニトリル系ラテックス(a)、NBR1 }

重合用容器に、水200部、ロジン酸石鹼4.5部、ブタジエン65部、アクリロニトリル35部、及びトードデシルメルカプタン0.3部を仕込んだ。その後、重合用容器の温度を5℃に設定し、ラジカル重合開始剤としてp-メンタンハイドロパーオキシド0.1部、エチレンジアミン4酢酸ナトリウム0.07部、硫酸第1鉄7水和物0.05部、及びソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.15部を添加して重合を開始し、重合転化率が60%に達した時点でジエチルヒドロキシルアミンを添加して重合を停止させた。次いで、スチームストリッピングにより未反応単量体を除去して、固形分濃度23質量%のアクリロニトリル-ブタジエンゴムラテックス(a)(以下、単に「アクリロニトリル系ラテックス(a)」という)を得た。

【0094】その後、アクリロニトリル系ラテックス(a)を塩化カルシウムにより凝固させてクラムとし、熱風乾燥機で乾燥させ、アクリロニトリル系ゴム(NBR1)を得た。このゴムの結合アクリロニトリル量は40質量%であり、ムーニー粘度は50であった。

【0095】参考製造例2 { アクリロニトリル系ラテックス(b)、NBR2 }

重合用容器に、水200部、ロジン酸石鹼4.5部、ブタジエン30部、アクリロニトリル70部、及びトードデシルメルカプタン0.2部を仕込んだ。その後、重合用容器の温度を5℃に設定し、ラジカル重合開始剤としてp-メンタンハイドロパーオキシド0.03部、エチレンジアミン4酢酸ナトリウム0.02部、硫酸第1鉄7水和物0.01部、及びソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.03部を添加して重合を開始し、重合転化率が60%に達した時点でジエチルヒドロキシルアミンを添加して重合を停止させた。次いで、スチームストリッピングにより未反応単量体を除去し、固形分濃度23質量%のアクリロニトリル-ブタジエンゴムラテックス(b)(以下、単に「アクリロニトリル系ラテックス(b)」という)を得た。

【0096】その後、アクリロニトリル系ラテックス(b)を塩化カルシウムにより凝固させてクラムとし、熱風乾燥機で乾燥させ、アクリロニトリル系ゴム(NBR2)を得た。このゴムの結合アクリロニトリル量は50質量%であり、ムーニー粘度は50であった。

【0097】参考製造例3 { ジエン系ラテックス

(c)、SBR1}

重合用容器に、水200部、ロジン酸石鹼4.5部、ブタジエン72部、スチレン28部、及びt-ブチルメチルカルブタン0.3部を仕込んだ。その後、重合用容器の温度を5℃に設定し、ラジカル重合開始剤としてp-メントキシベンゾイルペルオキシド0.1部、エチレンジアミン4-酢酸ナトリウム0.07部、硫酸第1鉄7水和物0.05部、及びソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.15部を添加して重合を開始し、重合転化率が60%に達した時点でジエチルヒドロキシルアミンを添加して重合を停止させた。次いで、スチームストリッピングにより未反応単量体を除去して、固形分濃度21質量%のスチレン-ブタジエンゴムラテックス(c)(以下、単に「ジエン系ラテックス(c)」という)を得た。

【0098】その後、ジエン系ラテックス(c)を硫酸と塩化ナトリウムにより凝固させてクラムとし、熱風乾燥機で乾燥させ、スチレン-ブタジエンゴム(SBR1)を得た。このゴムの結合スチレン量は23.5質量%であり、ムーニー粘度は50であった。

【0099】参考製造例4{アクリル系ラテックス(d)、ACM1}

重合用容器に、エチルアクリレート50部、ブチルアクリレート30部、2-メトキシアクリレート28部、及びクロロ酢酸ビニル2部を仕込んだ。その後、ラウリル酸ナトリウム4部、水200部、及び過硫酸カリウム0.2部を仕込み、50℃で15~20時間重合させ、重合転化率が90%に達した時点でジエチルヒドロキシルアミンを添加して重合を停止させた。次いで、スチームストリッピングにより未反応単量体を除去して、固形分濃度25質量%のアクリルゴムラテックス(d)(以下、単に「アクリル系ラテックス(d)」という)を得た。

【0100】その後、アクリル系ラテックス(d)を硫酸と塩化カルシウムにより凝固させてクラムとし、熱風乾燥機で乾燥させ、アクリルゴム(ACM1)を得た。このゴムのムーニー粘度は50であった。

【0101】参考製造例5{エチレンプロピレン高分子溶液(e)、EP1}

十分に窒素置換した重合用容器に、精製ヘキサン1リットル、5-エチルデン-2-ノルボルネン8ミリリットルを加え、温度20℃に設定した。その後、この重合用容器にエチレン0.5ノルマルリットル/分、プロピレン3.3ノルマルリットル/分、水素0.5ノルマルリットル/分の速度で、各モノマーを連続的に供給しつつ、容器圧力を4kg/cm²に調整した。次いで、ヘキサン3ミリリットル中に溶解したエチルアルミニウムセスキクロリド2.5ミリリットル、ヘキサン1ミリリットル中に溶解したオキシ三塩化バナジウム0.25ミリリットルを添加して重合を30分間行った。重合中

は、30℃に保ち、プロピレン、エチレン、及び水素を当初の流量で供給し続け、容器内圧が4kg/cm²を保持するよう調整し、重合終了後に11.8質量%のポリマー分を含有するエチレンプロピレン高分子溶液(e)を得た。

【0102】その後、エチレンプロピレン高分子溶液(e)を2リットルのメタノール中に投入してポリマー分を析出させ、次いで、ポリマーを濾過し、減圧下で乾燥して、88gのエチレンプロピレンゴム(EP1)を得た。このゴムは、プロピレン含有量40.0重量%、よう素価16、ムーニー粘度63であった。

【0103】[3]ゴム組成物の製造

実施例1

層状無機化合物である膨潤性マイカ(品名「ソマシフME-100」)と水を用いて6.25質量%の無機化合物分散液を調製した。この無機化合物分散液8000g(無機化合物分:500g)と、アクリロニトリル系ラテックス(a)4348g(固形分:1000g)とを混合し、混合液を得た。一方、多価金属塩として塩化カルシウムを0.5質量%含有する塩化カルシウム水溶液40リットル(CaCl₂:20g)と、カチオン系物質としてカチオン系界面活性剤(花王株式会社製、商品名「コータミン24P」)を0.1質量%含有する界面活性剤水溶液10リットル(カチオン系界面活性剤:1g)とを混合し、電解質水溶液50リットルを得た。得られた電解質水溶液(温度40℃)に、混合液を加え、ゴム系高分子と層状無機化合物とを共凝固させてクラムとした。次いで、このクラムをろ別後、水洗を2回繰り返し、熱風乾燥機にて乾燥させ、ゴム組成物(A)を得た。このゴム組成物(A)を電気炉において640℃で8時間加熱し、灰化させたと、灰分は33質量%であった。この灰分から算出される層状無機化合物(マイカ)は、ゴム系高分子100部に対して50部であり、ゴム系高分子と共凝固することによりゴム組成物中に取り込まれた層状無機化合物の割合は使用量の100%であった。

【0104】得られたゴム組成物(A)を表1に示す配合で、パンバリーミキサー(神戸製鋼社製)を用い、酸化亜鉛及びステアリン酸と混練した。その後、混練物を冷却し、これにさらに表1に示す配合で粉末硫黄及び2種の加硫促進剤を、10インチロールを用いて配合し、シート状に成形した。次いで、金型15×15×0.2cmを用いて、160℃で20分間プレス架橋し、JISに準拠した架橋ゴムシートを作製し、各種評価に供した。

【0105】実施例2

膨潤性マイカ(品名「ソマシフME-100」)を用いて6.25質量%の水分散液を調製した。この無機化合物分散液8000g(無機化合物分:500g)と、アクリロニトリル系ラテックス(b)4348g(固形

分：1000g）とを混合し、混合液を得た。一方、塩化カルシウムを0.5質量%含有する塩化カルシウム水溶液40リットル（CaCl₂：20g）と、カチオン系界面活性剤（商品名「コータミン24P」）を0.1質量%含有する界面活性剤水溶液10リットル（カチオン系界面活性剤：1g）とを混合し、電解質水溶液を得た。得られた電解質水溶液50リットル（温度40℃）に、混合液を加え、実施例1と同様にしてゴム組成物（B）を得た。実施例1と同様にして測定したゴム組成物（B）に取り込まれた層状無機化合物（マイカ）の割合は使用量の100%であった。得られたゴム組成物（B）から実施例1と同様にして架橋ゴムシートを作製し、各種評価に供した。

【0106】実施例3

層状無機化合物であるラポナイト（品名「ラポナイトJS」）を用いて6.25質量%の水分散液を調製した。この無機化合物分散液8000g（無機化合物分：500g）と、アクリロニトリル系ラテックス（b）4348g（固形分：1000g）とを混合し、混合液を得た。一方、塩化カルシウムを0.5質量%含有する塩化カルシウム水溶液40リットル（CaCl₂：20g）と、カチオン系界面活性剤（商品名「コータミン24P」）を0.1質量%含有する界面活性剤水溶液10リットル（カチオン系界面活性剤：1g）とを混合し、電解質水溶液を得た。得られた電解質水溶液50リットル（温度40℃）に、混合液を加え、実施例1と同様にしてゴム組成物（C）を得た。実施例1と同様にして測定したゴム組成物（C）に取り込まれた層状無機化合物（ラポナイト）の割合は使用量の100%であった。得られたゴム組成物（C）から実施例1と同様にして架橋ゴムシートを作製し、各種評価に供した。

【0107】実施例4

実施例2と同様に膨潤性マイカ（品名「ソマシフME-100」）とアクリロニトリル系ラテックス（b）とを含有する混合液を得た。一方、界面活性剤水溶液に代えて、カチオン系高分子凝集剤（第一工業製薬社製、商品名「ハイセツC-200」）を0.05質量%含有する高分子凝集剤水溶液10リットル（カチオン系高分子凝集剤：5g）を用いた以外は実施例2同様にして電解質水溶液を得た。得られた電解質水溶液50リットル（温度40℃）に、混合液を加え、実施例1と同様にしてゴム組成物（D）を得た。実施例1と同様にして測定したゴム組成物（D）に取り込まれた層状無機化合物（マイカ）の割合は使用量の100%であった。得られたゴム組成物（D）から実施例1と同様にして架橋ゴムシートを作製し、各種評価に供した。

【0108】実施例5

膨潤性マイカ（品名「ソマシフME-100」）を用いて6.25質量%の水分散液を調製した。この無機化合物分散液4000g（無機化合物分：250g）と、ア

クリロニトリル系ラテックス（b）4348g（固形分：1000g）とを混合し、混合液を得た。一方、塩化カルシウムを0.5質量%含有する塩化カルシウム水溶液40リットル（CaCl₂：20g）と、カチオン系界面活性剤（商品名「コータミン24P」）を0.1質量%含有する界面活性剤水溶液10リットル（カチオン系界面活性剤：1g）とを混合し、電解質水溶液を得た。得られた電解質水溶液50リットル（温度40℃）に、混合液を加え、実施例1と同様にしてゴム組成物（E）を得た。実施例1と同様にして測定したゴム組成物（E）に取り込まれた層状無機化合物（マイカ）の割合は使用量の100%であった。得られたゴム組成物（E）から実施例1と同様にして架橋ゴムシートを作製し、各種評価に供した。

【0109】実施例6

アスピレーターが取り付けられた密封可能容器に、層状無機化合物である非膨潤性マイカ（品名「マイクロマイカMK-100」）を6.25質量%分散させた分散液8000g（無機化合物分：500g）と、アクリロニトリル系ラテックス（b）4550g（固形分：1047g）とを投入し、次いで、攪拌しながら濃縮した。その後、高粘度のスラリー状態になった混合液を真空乾燥機に入れ、80℃で8時間乾燥しゴム組成物（F）を得た。このゴム組成物（F）に取り込まれた層状無機化合物（マイカ）の割合は使用量の100%であった。得られたゴム組成物（F）から実施例1と同様にして架橋ゴムシートを作製し、各種評価に供した。

【0110】実施例7

膨潤性マイカ（品名「ソマシフME-100」）を用いて6.25質量%の水分散液を調製した。この無機化合物分散液8000g（無機化合物分：500g）と、ジエン系ラテックス（c）4760g（固形分：1000g）とを混合し、混合液を得た。一方、塩化カルシウムを0.5質量%含有する塩化カルシウム水溶液40リットル（CaCl₂：20g）と、カチオン系界面活性剤（商品名「コータミン24P」）を0.1質量%含有する界面活性剤水溶液10リットル（カチオン系界面活性剤：1g）とを混合し、電解質水溶液を得た。得られた電解質水溶液50リットル（温度40℃）に、混合液を加え、実施例1と同様にしてゴム組成物（H）を得た。実施例1と同様にして測定したゴム組成物（H）に取り込まれた層状無機化合物（マイカ）の割合は使用量の100%であった。

【0111】得られたゴム組成物（H）を表3に示す配合で、バンバリーミキサー（神戸製鋼社製）を用い、酸化亜鉛及びステアリン酸と混練した。その後、混練物を冷却し、これにさらに表3に示す配合で粉末硫黄及び2種の加硫促進剤を、10インチロールを用いて配合し、シート状に成形した。次いで、金型15×15×0.2cmを用いて、160℃で20分間プレス架橋し、J I

Sに準拠した架橋ゴムシートを作製し、各種評価に供した。

【0112】実施例8

アスピレーターが取り付けられた密封可能容器に、層状無機化合物であるタルク500gを含有する水分散液と、ジェン系ラテックス(c)4760g(固形分:1000g)とを投入し、次いで、攪拌しながら濃縮した。その後、高粘度のスラリー状態になった混合液を真空乾燥機に入れ、80℃で8時間乾燥しゴム組成物(I)を得た。このゴム組成物(I)に取り込まれた層状無機化合物(マイカ)の割合は使用量の100%であった。得られたゴム組成物(I)から実施例7と同様にして架橋ゴムシートを作製し、各種評価に供した。

【0113】実施例9

膨潤性マイカ(品名「ソマシフME-100」)を用いて6.25質量%の水分散液を調製した。この無機化合物分散液8000g(無機化合物分:500g)と、アクリル系ラテックス(d)4000g(固形分:1000g)とを混合し、混合液を得た。一方、塩化カルシウムを0.5質量%含有する塩化カルシウム水溶液40リットル(CaCl₂:20g)と、カチオン系界面活性剤(商品名「コタミン24P」)を0.1質量%含有する界面活性剤水溶液10リットル(カチオン系界面活性剤:1g)とを混合し、電解質水溶液を得た。得られた電解質水溶液50リットル(温度40℃)に、混合液を加え、実施例1と同様にしてゴム組成物(J)を得た。このゴム組成物(J)に取り込まれた層状無機化合物(マイカ)の割合は使用量の100%であった。

【0114】得られたゴム組成物(J)を表4に示す配合で、バンパリーミキサー(神戸製鋼社製)を用いステアリン酸と混練した。その後、混練物を冷却し、これにさらに表4に示す配合で粉末硫黄、ステアリン酸ナトリウム及びステアリン酸カリウムを、10インチロールを用いて配合し、シート状に成形した。次いで、金型15×15×0.2cmを用いて、160℃で20分間プレス架橋し、JISに準拠した架橋ゴムシートを作製し、各種評価に供した。

【0115】実施例10

溶液膨潤性ヘクトライト(品名「ルーセントライトSAN」)とトルエンとを用いて6.25質量%の分散液を調製した。この無機化合物分散液8000g(無機化合物分:500g)と、ポリマー分濃度11.8質量%のエチレンプロピレン高分子溶液(e)8475g(ポリマー分:1000g)とを混合し、混合液を得た。その後、得られた混合液を、水中に投入した後、スチームを投入しポリマーとヘキサンとを分離し、ゴム系高分子と層状無機化合物とを共凝固させてクラムとした。次いで、このクラムをろ別後、熱風乾燥機にて乾燥させ、ゴム組成物(K)を得た。このゴム組成物(K)に取り込まれた層状無機化合物(ヘクトライト)の割合は使用量

の100%であった。

【0116】得られたゴム組成物(K)に、表5に示す割合の過酸化物を10インチロールを用いて配合し、シート状に成形した。次いで、金型15×15×0.2cmを用いて、160℃で30分間プレス架橋し、JISに準拠した架橋ゴムシートを作製し、各種評価に供した。

【0117】比較例1

固形ゴム(JSR社製、品名「N215SL」)100部と、膨潤性マイカ(品名「ソマシフME-100」)50部とを表1に示す配合処方、バンパリーミキサー(神戸製鋼社製)を用い、酸化亜鉛及びステアリン酸とともに混練した。その後、混練物を冷却し、これにさらに硫黄と加硫促進剤を、10インチロールを用いて配合し、シート状に成形した。次いで、金型15×15×0.2cmを用いて、160℃で20分間プレス架橋し、JISに準拠した架橋ゴムシートを作製し、各種評価に供した。

【0118】比較例2

層状無機化合物の配合割合を25部に変えた以外は、比較例1と同様にして、架橋ゴムシートを作製し、各種評価に供した。

【0119】比較例3

ゴムの種類を固形ゴム(JSR社製、品名「N237」)に変えた以外は、比較例1と同様にして、架橋ゴムシートを作製し、各種評価に供した。

【0120】比較例4

アスピレーターが取り付けられる密封可能容器に、非層状無機化合物であるシリカ(日本シリカ工業社製、品名「ニブシールVN3」)500gを含有する水分散液と、アクリロニトリル系ラテックス(b)4348g(固形分:1000g)とを投入し、攪拌しながら濃縮した。その後、高粘度のスラリー状態になった混合液を真空乾燥機に入れ、80℃で8時間乾燥し、ゴム組成物(G)を得た。このゴム組成物(G)に取り込まれたシリカの割合は使用量の100%であった。得られたゴム組成物(G)を実施例1と同様にして架橋ゴムシートを作製し、各種評価に供した。

【0121】比較例5

固形ゴム(JSR社製、品名「1502」)100部と、膨潤性マイカ(品名「ソマシフME-100」)50部とを表3に示す配合処方、バンパリーミキサー(神戸製鋼社製)を用い、酸化亜鉛及びステアリン酸とともに混練した。その後、混練物を冷却し、これにさらに硫黄と加硫促進剤を、10インチロールを用いて配合し、シート状に成形した。次いで、金型15×15×0.2cmを用いて、160℃で20分間プレス架橋し、JISに準拠した架橋ゴムシートを作製し、各種評価に供した。

【0122】比較例6

上記参考製造例4において得られたアクリルゴム(ACM1)100部と、膨潤性マイカ(品名「ソマシフME-100」)50部とを表4に示す配合処方、バンパリーミキサー(神戸製鋼社製)を用い、ステアリン酸とともに混練した。その後、混練物を冷却し、これにさらに表4に示す配合で粉末硫黄、ステアリン酸ナトリウム及びステアリン酸カリウムを、10インチロールを用いて配合し、シート状に成形した。次いで、金型15×15×0.2cmを用いて、160℃で20分間プレス架橋し、JISに準拠した架橋ゴムシートを作製し、各種評価に供した。

【0123】比較例7

上記参考製造例5において得られたエチレンプロピレン

ゴム(EP1)100部と、層状無機化合物であるヘクトライト(品名「ルーセントライトSAN」)50部と、過酸化物を表5に示す割合で、10インチロールを用いて配合し、シート状に成形した。次いで、金型15×15×0.2cmを用いて、160℃で30分間プレス架橋し、JISに準拠した架橋ゴムシートを作製し、各種評価に供した。

【0124】[3] 配合処方と物性評価

実施例1~10及び比較例1~7までの配合処方、上記[1]に従い測定した未架橋ゴムの特性及び架橋ゴムの特性を表1~表5に示す。

【0125】

【表1】

表1

| | | 実施例 | | | | | | 比較例 | | | | |
|---------------|----------------------------|-------|-----|-----|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 | 2 | 3 | 4 | |
| ゴムと無機化合物の混合方法 | | 液 混 合 | | | | | | * 混 練 | | | 液混合 | |
| ゴ ム | ゴム組成物(A) NBR1/マイカME=100/50 | 150 | — | | | | | — | | | | |
| | ゴム組成物(B) NBR2/マイカME=100/50 | — | 150 | — | | | | | — | | | |
| | ゴム組成物(C) NBR2/ラボナイト=100/50 | — | | 150 | — | | | — | | | | |
| | ゴム組成物(D) NBR2/マイカME=100/50 | — | | | 150 | — | | — | | | | |
| | ゴム組成物(E) NBR2/マイカME=100/25 | — | | | | 125 | — | — | | | | |
| | ゴム組成物(F) NBR2/マイカMK=100/50 | — | | | | | 150 | — | | | | |
| | * ゴム組成物(G) NBR2/シリカ=100/50 | — | | | | | | — | | | 150 | |
| | JSR N215SL | — | | | | | | 100 | 100 | — | | |
| そ の 他 | JSR N237 | — | | | | | | — | | 100 | — | |
| | 層状無機化合物 マイカME | — | | | | | | 50 | 25 | 50 | — | |
| | 酸化亜鉛 | 5 | | | | | | 5 | | | | |
| | ステアリン酸 | 1 | | | | | | 1 | | | | |
| | 加硫促進剤 CZ | 2 | | | | | | 2 | | | | |
| 他 | 加硫促進剤 TET | 1.5 | | | | | | 1.5 | | | | |
| | 粉末硫黄 | 1 | | | | | | 1 | | | | |
| | 合 計 (質量部) | 160.5 | | | | 135.5 | 160.5 | 160.5 | 135.5 | 160.5 | 160.5 | |

【0126】

【表2】

表2

| | | 実施例 | | | | | | 比較例 | | | |
|---------------------------------|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 未 架 橋 ゴ ム 特 性 | ロール加工性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × |
| | ムーニー粘度 | 100 | 110 | 130 | 100 | 70 | 90 | 65 | 55 | 65 | 200以上 |
| | ミル収縮(%) | 8 | 5 | 5 | 8 | 10 | 10 | 35 | 55 | 40 | 5 |
| | シート平滑性 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 2 | 1 | 1 | 5 |
| 架 橋 ゴ ム 特 性 | 引張強さ: T_B (MPa) | 10 | 16 | 16 | 15 | 13 | 15 | 12 | 8 | 8 | 21 |
| | 切断時伸び: E_B (%) | 550 | 480 | 540 | 480 | 550 | 550 | 350 | 380 | 380 | 800 |
| | 硬度: H_S (デュロ-A) | 60 | 68 | 68 | 68 | 63 | 68 | 61 | 57 | 57 | 78 |
| | $\tan \delta$ (25℃ 10Hz) | 0.30 | 0.45 | 0.40 | 0.45 | 0.38 | 0.45 | 0.47 | 0.30 | 0.25 | 0.15 |

【0127】

【表3】

表3

| | | 実施例 | | 比較例 |
|---------------------------------|-------------------------------|-------|------|-------|
| | | 7 | 8 | 5 |
| ゴムと無機化合物の混合方法 | | 液混合 | | * 混練 |
| ゴ ム | ゴム組成物(H) SBR1/マイカME=100/50 | 150 | — | — |
| | ゴム組成物(I) SBR1/タルク=100/50 | — | 150 | — |
| | JSR 1502 | — | | 100 |
| 層状無機化合物 マイカME | | — | | 50 |
| そ の 他 | 酸化亜鉛 | 5 | | 5 |
| | ステアリン酸 | 1 | | 1 |
| | 加硫促進剤 CZ | 2 | | 2 |
| | 加硫促進剤 TET | 1.5 | | 1.5 |
| | 粉末硫黄 | 1 | | 1 |
| 合計 (質量部) | | 160.5 | | 160.5 |
| 未 架 橋 ゴ ム 特 性 | ロール加工性 | ○ | ○ | ○ |
| | ムーニー粘度 | 70 | 75 | 60 |
| | ミル収縮(%) | 9 | 5 | 45 |
| | シート平滑性 | 5 | 5 | 1 |
| 架 橋 ゴ ム 特 性 | 引張強さ: T_B (MPa) | 6 | 5 | 3 |
| | 切断時伸び: E_B (%) | 550 | 660 | 400 |
| | 硬度: H_S (デュロ-A) | 55 | 57 | 53 |
| | $\tan \delta$ (25°C 10Hz) | 0.13 | 0.11 | 0.08 |

【 0 1 2 8 】

【 表 4 】

表4

| | | 実施例 | 比較例 |
|------------------|-------------------------------|-------|-------|
| | | 9 | 6 |
| ゴムと無機化合物の混合方法 | | 液混合 | * 混練 |
| ゴム | ゴム組成物(J) ACM1/マイカME=100/50 | 150 | — |
| | アクリルゴム ACM1 | — | 100 |
| 層状無機化合物 マイカME | | — | 50 |
| その他 | ステアリン酸 | 1 | 1 |
| | 粉末硫黄 | 0.3 | 0.3 |
| | ステアリン酸ナトリウム | 2.5 | 2.5 |
| | ステアリン酸カルシウム | 0.5 | 0.5 |
| 合計 (質量部) | | 154.3 | 154.3 |
| 未架橋ゴム特性 | ロール加工性 | ○ | △ |
| | ムーニー粘度 | 85 | 65 |
| | ミル収縮(%) | 5 | 20 |
| | シート平滑性 | 5 | 2 |
| 架橋ゴム特性 | 引張強さ: T_B (MPa) | 9 | 5 |
| | 切断時伸び: E_B (%) | 450 | 300 |
| | 硬度: H_S (デュロ-A) | 62 | 58 |
| | $\tan \delta$ (25°C 10Hz) | 0.30 | 0.20 |

【0129】

【表5】

表5

| | | 実施例 | 比較例 |
|-------------------|-------------------------------|------|------|
| | | 10 | 7 |
| ゴムと無機化合物の混合方法 | | 液混合 | * 混練 |
| ゴム | ゴム組成物(K) EP1/ヘクトライト=100/50 | 150 | — |
| | エチレンプロピレンゴム EP1 | — | 100 |
| 層状無機化合物 ヘクトライト | | — | 50 |
| 過酸化合物 | | 4 | 4 |
| 合計 (質量部) | | 154 | 154 |
| 未架橋ゴム特性 | ロール加工性 | ○ | △ |
| | ムーニー粘度 | 80 | 70 |
| | ミル収縮(%) | 5 | 5 |
| | シート平滑性 | 5 | 4 |
| 架橋ゴム特性 | 引張強さ: T_B (MPa) | 7 | 2 |
| | 切断時伸び: E_B (%) | 500 | 250 |
| | 硬度: H_S (デュロ-A) | 70 | 67 |
| | $\tan \delta$ (25°C 10Hz) | 0.17 | 0.07 |

【0130】 尚、表1～5中に記載のものは各々以下の

ものである。

J SR N215SL; J SR 社製、品名「N215SL」、アクリロニトリルブタジエンゴム(結合アクリロニトリル48質量%、ムーニー粘度45)。

J SR N237; J SR 社製、品名「N237」、アクリロニトリルブタジエンゴム(結合アクリロニトリル34質量%、ムーニー粘度56)。

J SR 1502; J SR 社製、品名「1502」、スチレンブタジエンゴム(結合スチレン23.5質量%、ムーニー粘度56)。

【0131】マイカME; コープケミカル社製、品名「ソマシフME-100」

マイカMK; コープケミカル社製、品名「ミクロマイカMK-100」

ラポナイト; Laporte Industries Ltd 製、品名「ラポナイトJS」

ヘクトライト; コープケミカル社製、品名「ルーセントイトSAN」

タルク; 日本タルク社製、品名「シムゴン」

シリカ; 日本シリカ工業社製、品名「ニブシールVN3」

【0132】酸化亜鉛; 正同化学工業社製、品名「亜鉛華二種」

ステアリン酸; 花王社製、品名「ルナックS」

ステアリン酸ナトリウム; 日本油脂社製、品名「ノンサールSN-1」

ステアリン酸カリウム; 日本油脂社製、品名「ノンサールSK-1」

加硫促進剤 CZ; 大内新興化学工業社製、品名「ノクセラーCZ」

加硫促進剤 TET; 大内新興化学工業社製、品名「ノクセラーTET」

粉末硫黄; 鶴見化学工業社製、品名「金華印微粉末硫黄」

過酸化物; 化薬アクゾ社製、品名「パーカドックス14/40」、1,3-ビス(t-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン

【0133】[4] 電子顕微鏡写真による分散状態の観察

上記[3]の実施例1及び比較例1で得られた各架橋ゴムシートから薄膜片を切り出し、透過型電子顕微鏡を用いて5,000倍に拡大した写真を撮影し、得られた写真による説明図を図1及び図2に示した。また、実施例3で得られた各架橋ゴムシートから薄膜片を切り出し、透過型電子顕微鏡を用いて25,000倍に拡大した写真を撮影し、得られた写真による説明図を図3に示した。

【0134】[5] 実施例の効果

(1) ゴム中における無機化合物の分散性及びその効果
上記[4]の結果より、図1(実施例1)と図2(比較例

1)とを比較すると、混練によりゴム中に層状無機化合物を分散させた図2に比べて、分散液を用いて分散させた図1の方が、層状無機化合物の分散性がよく、微分散していることが見てとれる。このことは、図1でマイカは、長径平均粒径が約1 μ mで分散しているのに対して、図2では、長径平均粒径が約3 μ mで分散していることから分かる。

【0135】更に、実施例3と同じラポナイトを用い、この層状無機化合物と未架橋ゴムとが実施例3と同じ割合となるようにロール混練を行い、その後、実施例3と同様にして架橋ゴムシートを得た。この架橋ゴムシートから切り出した薄膜片をレーザー走査型顕微鏡で20倍に拡大撮影し、得られた写真による説明図を図4に示した。図3(実施例3)とこの図4とを比較すると、混練によりゴム中に層状無機化合物を分散させた図4に比べて、分散液を用いて分散させた図3の方が、層状無機化合物の分散性がよく、微分散していることが見てとれる。このことは、図3でラポナイトは、長径平均粒径が約0.2 μ mで分散しているのに対して、図4では、長径粒径が約10~30 μ mであるラポナイトの凝集粒子が存在していることから分かる。尚、長径平均粒径は、いずれも数平均により測定した値である。

【0136】ミル収縮率に関して、表1及び表2より、混練による比較例1~3のミル収縮率が35~55%であるのに対して、分散液を用いた実施例1~6及び比較例4ではミル収縮率が5~10%と小さいことが分かる。また、表3でも、混練による比較例5のミル収縮率が45%であるのに対して、分散液を用いた実施例7及び8では5~9%と小さい(1/9~1/5倍)。更に、表4でも、混練による比較例6のミル収縮率が20%であるのに対して、分散液を用いた実施例9では5%と小さい(1/4倍)。

【0137】シートの平滑性に関して、表1及び表2より、混練による比較例1~3の平滑性は1~2であるのに対して、分散液を用いた実施例1~6及び比較例4ではいずれも5と優れる。また、表3でも、混練による比較例5の平滑性が1であるのに対して、分散液を用いた実施例7及び8ではいずれも5と優れる。更に、表4でも、混練による比較例6の平滑性が2であるのに対して、分散液を用いた実施例9では5と優れる。

【0138】従って、分散液を用いてゴム中に無機化合物を分散させること、即ち、ゴム中で無機化合物が微分散していることにより、ミル収縮率が小さく且つシート平滑性に優れることが分かる。比較例4は、上記のようにミル収縮率が小さく且つシート平滑性にも優れる。しかし、同じアクリロニトリル系ゴムを含有する実施例1~6のtan δ が0.30~0.45であるのに対して、0.15と小さい(0.3~0.5倍)値に留まっている。これは、比較例4は層状無機化合物を含有していないためであると考えられる。

【0139】(2) アクリロニトリル系ゴムを用いた実施例の効果

表1及び表2の結果より、実施例1～6はいずれも、ロール加工性に優れ、ミル収縮率が10%以下と小さく、シート平滑性は5点と優れている。更に、引張強さは10～16MPa(実施例2～4及び6では15～16MPa)と大きく、切断時伸びは480～550%と大きく、デュローA硬度は60～68(実施例2～4及び6では68)と大きく、更に、 $\tan \delta$ は0.30～0.45(実施例2～4及び6では0.40～0.45)と大きい。また、これらすべての特性をバランスよく備えていることが分かる。従って、拘束板とした場合に剛性が高く、制振性に優れることが推察される。これに対して、比較例1は、未架橋ゴムのロール加工性及び架橋ゴム特性には優れているもののミル収縮率が35%及びシート平滑性が2と劣っている。また、比較例2及び3は、未架橋ゴムのロール加工性には優れているものの、ミル収縮率、シート平滑性、引張強さ、切断時伸び及び硬度において、実施例1～6に比べると劣っている。また、比較例4については前述の通りである。

【0140】(3) ジエン系ゴムを用いた実施例の効果
表3の結果より、実施例7及び8は、ロール加工性に優れ、ミル収縮率が9%以下と小さく、シート平滑性は5点と優れている。即ち、未架橋ゴムの加工性全般に優れている。一方、引張強さは5～6MPaであり、切断時伸びは550～660%であり、デュローA硬度は55～57であり、更に、 $\tan \delta$ は0.11～0.13であり、これら架橋ゴムの特性をバランスよく備えていることが分かる。これに対して、比較例5は、未架橋ゴムのロール加工性には優れているものの、ミル収縮率が45%と実施例7の5倍かつ実施例8の9倍であり、また、シート平滑性は1と実施例7及び8に大きく劣っている。また、架橋ゴム特性においても、引張強さ、切断時伸び、硬度及び $\tan \delta$ のいずれにおいても実施例7及び8を超える値は得られていない。

【0141】(4) アクリル系ゴムを用いた実施例の効果

表4の結果より、実施例9は、ロール加工性に優れ、ミル収縮率が5%と極めて小さく、シート平滑性は5点と優れている。即ち、未架橋ゴムの加工性全般に優れている。一方、引張強さは9MPaであり、切断時伸びは450%であり、デュローA硬度は62であり、更に、 $\tan \delta$ は0.30であり、これら架橋ゴムの特性をバランスよく備えていることが分かる。これに対して、比較例6は、未架橋ゴムのロール加工性が実施例9に比べると劣り、ミル収縮率が20%と実施例9の4倍であり、また、シート平滑性は2と実施例9に劣っている。また、架橋ゴム特性においても、引張強さ、切断時伸び、硬度及び $\tan \delta$ のいずれにおいても実施例9を超える値は得られていない。

【0142】(5) エチレン- α -オレフィン系ゴムを用いた実施例の効果

表5の結果より、実施例10は、ロール加工性に優れ、ミル収縮率が5%以下と極めて小さく、シート平滑性は5点と優れている。即ち、未架橋ゴムの加工性全般に優れている。一方、引張強さは7MPaであり、切断時伸びは500%であり、デュローA硬度は70であり、更に、 $\tan \delta$ は0.17であり、これら架橋ゴムの特性をバランスよく備えていることが分かる。これに対して、比較例7は、未架橋ゴムのミル収縮率が5%、シート平滑性が4点と優れる。しかし、ロール加工性が実施例10に比べると劣る。また、特に、比較例7の架橋ゴム特性は、実施例10から比べると引張強さ(実施例10の29%)、切断時伸び(実施例10の50%)及び $\tan \delta$ (実施例10の41%)においていずれも大きく劣っている。

【0143】

【発明の効果】本発明の製造方法によると、ゴム系高分子と層状無機化合物とが相互に高分散されたゴム組成物を簡便に得ることができる。また、架橋(加硫)を要するゴム組成物においては架橋時の収縮が少ないものを得ることができ、平滑なシートを得ることができる。更に、十分な補強効果が奏されるゴム組成物を得ることができる。

【0144】更に、所定の種類のゴム系高分子を用いた場合は、各種の優れたゴム特性を発揮させることができる。また、所定の種類の層状無機化合物を用いた場合は、得られるゴム組成物中における層状無機化合物の分散性が特に優れたものとなる。更に、カチオン系物質として、カチオン系高分子化合物及びカチオン系界面活性剤のうちの少なくとも一方を用いた場合は、ゴム系高分子と層状無機化合物との分散性に優れたゴム組成物を得ることができる。

【0145】本発明の製造方法により得られる本発明のゴム組成物によると、ゴム系高分子と層状無機化合物とが相互に高分散されたものとなる。また、架橋を要するゴム組成物においては架橋時の収縮が少ないものとなり、平滑なシートを簡便に得ることができる。更に、十分な補強効果が奏されるものとなる。本発明のゴム成形品によると、制振性等において優れた特性を発揮させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の架橋ゴムシートの電子顕微鏡写真による説明図である。

【図2】比較例2の架橋ゴムシートの電子顕微鏡写真による説明図である。

【図3】実施例3の架橋ゴムシートの電子顕微鏡写真による説明図である。

【図4】実施例3に対する比較品である架橋ゴムシートのレーザー走査型顕微鏡写真による説明図である。

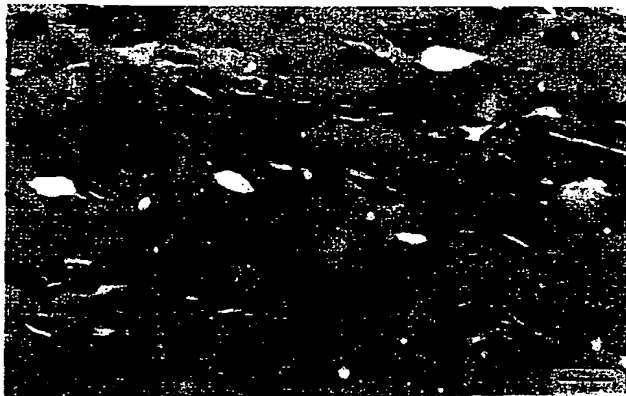
【 図1 】



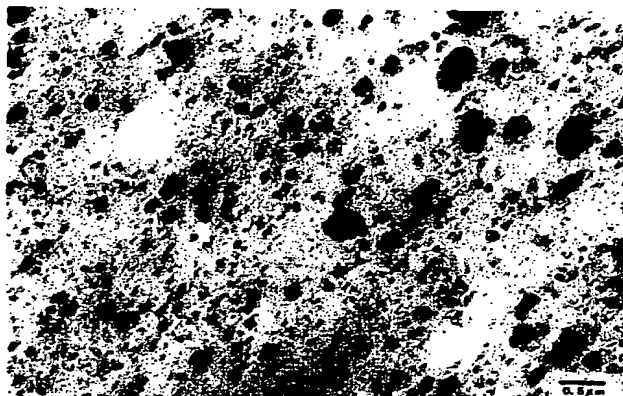
【 図4 】



【 図2 】



【 図3 】



フロント ページの続き

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | ターム(参考) |
|--------------------------|------|---------------|---------|
| C 0 8 L 23/00 | | C 0 8 L 23/00 | |
| 33/00 | | 33/00 | |

F ターム(参考) 4F071 AA10 AA12 AA12X AA15X
 AA20X AA21X AA22X AA30X
 AA33 AA34 AA34X AB30
 AH08 AH17 AH19
 4J002 AC001 AC031 AC061 AC071
 AC081 BB051 BB151 BB181
 BG041 BN141 BP021 DJ006
 DJ036 DJ046 DJ056 FA016
 FB086 FB096 GJ02 GM01
 GN00 GN01 GR00

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.